Keila Modesto Tramonte

Estudo da disponibilidade de metais em sedimentos
do Sistema Cananéia-Iguape

Tese apresentada ao Instituto Oceanográfico da
Universidade de São Paulo, como parte dos
requisitos para obtenção do título de Doutor em
Ciências, Programa de Oceanografia, área de
Oceanografia Química

Orientador:

Prof. Dr. Rubens Cesar Lopes Figueira

São Paulo

2014

Universidade de São Paulo
Instituto Oceanográfico

Estudo da disponibilidade de metais em sedimentos do
Sistema Cananéia-Iguape

Keila Modesto Tramonte

Tese apresentada ao Instituto Oceanográfico da Universidade de São Paulo,
como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Ciências,
Programa de Oceanografia, área de Oceanografia Química.

(versão corrigida)

Julgada e Aprovada em 26/11/2014

_____ Prof. Dr. Rubens Cesar Lopes Figueira	_____ Conceito
_____ Prof. Dr. Renato Rodrigues Neto	_____ Conceito
_____ Prof. Dr. Marcelo Luiz Martins Pompêo	_____ Conceito
_____ Profa. Dra. Márcia Caruso Bícego	_____ Conceito
_____ Prof. Dr. Michel Michaelovitch de Mahiques	_____ Conceito

Ao meu pai, Rogério Tramonte (in memoriam), que me ensinou que as adversidades ao longo do caminho são também valiosas oportunidades de evolução. Não me esqueço, um só dia, de tuas lições do bem...

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Rubens Cesar Lopes Figueira, pela oportunidade, pela acolhida, pelos ensinamentos, pela confiança, pela amizade, pela paciência e compreensão em momentos difíceis. Obrigada por tudo!

À Prof^{ta}. Dra. Márcia Caruso Bicego e ao Prof. Dr. Renato Rodrigues Neto pelas contribuições durante o exame de Qualificação.

À Dra. Andreza Portella Ribeiro, pela amizade e pelo apoio no desenvolvimento deste trabalho, principalmente, quanto ao “desvendando os mistérios do ICP-OES”.

Ao meu esposo Marcello Oliveira Franco, amigo e companheiro de todas as horas, que sempre me incentivou e não mediu esforços para ajudar na conquista dos meus objetivos.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pela concessão da bolsa de doutorado.

Aos colegas do LaQIMar, pela ajuda e agradável convivência ao longo desses anos, com especial agradecimento:

Ao Paulo Alves de Lima Ferreira, pelas dicas de oceanografia, estatística e tudo mais. Muito obrigada!

À Miriam Fernanda Batista, pela grande ajuda nos procedimentos de laboratório.

Ao Alexandre Barbosa Salaroli, pelo auxílio nas inúmeras análises de metais.

À equipe do Laboratório de Sedimentologia do Instituto Oceanográfico da Universidade de São Paulo, pelas análises granulométricas.

Aos funcionários da biblioteca e da secretária de pós-graduação do Instituto Oceanográfico da Universidade de São Paulo, sempre gentis e solícitos.

E, finalmente, o meu agradecimento a Deus e aos mensageiros celestiais, por tudo, principalmente, pelo amparo nas dificuldades.

SUMÁRIO

ÍNDICE DE FIGURAS.....	iv
ÍNDICE DE TABELAS.....	ix
RESUMO.....	x
ABSTRACT.....	xi
1. INTRODUÇÃO.....	1
1.1 Metais em sedimentos aquáticos.....	2
1.1.1 Características físico-químicas dos sedimentos.....	4
1.1.2 Remobilização de metais em sedimentos.....	8
1.2 Extração sequencial de metais em sedimentos.....	11
1.3 A contribuição das atividades de mineração no enriquecimento de metais no Sistema Cananéia-Iguape.....	15
2. OBJETIVOS.....	22
3. ÁREA DE ESTUDO.....	24
3.1 O canal do Valo Grande.....	27
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	29
4.1 Coleta e preparação das amostras.....	29
4.2 Análises químicas.....	31
4.2.1 Determinação do teor de Cu, Pb e Zn.....	31
4.2.1.1 Extração sequencial de metais.....	31

4.2.1.2 Digestão Pseudo-total.....	33
4.2.1.3 ICP- OES.....	34
4.2.2 Carbono Orgânico Total (COT).....	36
4.2.3 Controle analítico dos resultados.....	37
4.3 Análise granulométrica.....	38
4.4 Análise química ambiental.....	38
4.5 Análise estatística.....	42
4.6 Histórico da inserção antrópica de Cu, Pb e Zn no Sistema Cananéia-Iguape durante o período de atividades de mineração no Vale do Ribeira.....	43
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	45
5.1 Análise granulométrica.....	45
5.2 Análise de Carbono Orgânico Total (COT).....	51
5.3 Análise de Metais.....	56
5.3.1 Metais pseudo-totais.....	56
5.3.2 Extração Sequencial.....	60
5.3.2.1 Somatório das frações (Σ F1 a F3).....	67
5.4 Análise química ambiental.....	73
5.4.1 Grau de contaminação dos sedimentos.....	73
5.4.2 Análise do potencial de mobilidade.....	78
5.4.3 <i>Risk Assessment Code</i> (RAC).....	80

5.4.4 Comparação do teor disponível de Cu, Pb e Zn entre o Sistema Cananéia-Iguape e outras regiões afetadas por atividades de mineração.....	86
5.5 Análises estatísticas.....	90
5.5.1 Coeficiente de correlação de Pearson.....	90
5.5.1.1 Teor disponível (Σ F1 a F3) e parcial de Cu, Pb e Zn (método ISO 11466).....	90
5.5.1.2 Teor parcial de Cu, Pb e Zn (métodos ISO 11466 e US EPA 3050B).....	92
5.5.2 Matriz de correlação.....	94
5.5.3 Análise de Agrupamento.....	96
5.6 Histórico da inserção antrópica de Cu, Pb e Zn no Sistema Cananéia-Iguape durante o período de atividades de mineração no Vale do Ribeira.....	100
5.6.1 Extração sequencial: teor disponível de Cu, Pb e Zn.....	100
5.6.2 Grau de contaminação dos sedimentos.....	105
5.6.3 Geocronologia da camada superior sedimentar dos testemunhos...	111
6. CONCLUSÕES.....	116
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	119
ANEXOS.....	136

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Localização da área de estudo; Sistema Cananéia-Iguape.....	24
Figura 2. Representação gráfica das estações amostrais superficiais e dos testemunhos ao longo do Sistema Cananéia-Iguape.....	30
Figura 3. Fluxograma do esquema de extração sequencial de metais com base no protocolo desenvolvido e otimizado do Programa BCR.....	32
Figura 4. Diâmetro médio, em ϕ , das amostras de sedimento superficial coletadas ao longo do Sistema Cananéia-Iguape.....	46
Figura 5. Areia, silte e argila, em %, das amostras de sedimento superficial coletadas ao longo do Sistema Cananéia-Iguape.....	47
Figura 6. Representação dos percentuais de lama junto às estações amostrais ao longo do Sistema Cananéia-Iguape.....	48
Figura 7. Representação dos percentuais de lama, junto às estações amostrais, nas regiões Iguape-Valo Grande, Mar Pequeno e Mar de Cananéia.....	51
Figura 8. COT, em %, nas amostras de sedimento superficial coletadas ao longo do Sistema Cananéia-Iguape.....	52
Figura 9. Representação dos percentuais de COT junto às estações amostrais ao longo do Sistema Cananéia-Iguape.....	53
Figura 10. Representação dos percentuais de COT, junto às estações amostrais, nas regiões Iguape-Valo Grande, Mar Pequeno e Mar de Cananéia.....	55
Figura 11. Teor parcial de Cu, em mg kg^{-1} , nas amostras superficiais ao longo do Sistema Cananéia-Iguape.....	57

Figura 12. Teor parcial de Pb, em mg kg^{-1} , nas amostras superficiais ao longo do Sistema Cananéia-Iguape.....	58
Figura 13. Teor parcial de Zn, em mg kg^{-1} , nas amostras superficiais ao longo do Sistema Cananéia-Iguape.....	59
Figura 14. Teor de Cu, em mg kg^{-1} , associado às frações disponíveis nas amostras de sedimento superficial ao longo do Sistema Cananéia-Iguape.....	64
Figura 15. Teor de Pb, em mg kg^{-1} , associado às frações disponíveis nas amostras de sedimento superficial ao longo do Sistema Cananéia-Iguape.....	65
Figura 16. Teor de Zn, em mg kg^{-1} , associado às frações disponíveis nas amostras de sedimento superficial ao longo do Sistema Cananéia-Iguape.....	66
Figura 17. Teor disponível de Cu, em mg kg^{-1} , nas estações amostrais ao longo do Sistema Cananeia-Iguape.....	67
Figura 18. Teor disponível de Pb, em mg kg^{-1} , nas estações amostrais ao longo do Sistema Cananeia-Iguape.....	68
Figura 19. Teor disponível de Zn, em mg kg^{-1} , nas estações amostrais ao longo do Sistema Cananeia-Iguape.....	68
Figura 20. Teor disponível de Cu, Pb e Zn, em mg kg^{-1} , juntos às estações amostrais nas regiões Iguape-Valo Grande, Mar Pequeno e Mar de Cananéia.....	72
Figura 21. Teor disponível e valores de comparação do Cu, em mg kg^{-1} , em amostras superficiais ao longo do Sistema Cananéia-Iguape.....	75

Figura 22. Teor disponível e valores de comparação do Pb, em mg kg^{-1} , em amostras superficiais ao longo do Sistema Cananéia-Iguape.....	76
Figura 23. Teor disponível e valores de comparação do Zn, em mg kg^{-1} , em amostras superficiais ao longo do Sistema Cananéia-Iguape.....	77
Figura 24. Potencial de mobilidade do Cu, Pb e Zn nas regiões Iguape-Valo Grande, Mar Pequeno e Mar de Cananéia.....	79
Figura 25. <i>Risk Assessment Code</i> (RAC) para Cu, Pb e Zn na região Iguape-Valo Grande.....	82
Figura 26. <i>Risk Assessment Code</i> (RAC) para Cu, Pb e Zn na região do Mar Pequeno.....	83
Figura 27. <i>Risk Assessment Code</i> (RAC) para Cu, Pb e Zn na região do Mar de Cananéia.....	84
Figura 28. <i>Risk Assessment Code</i> (RAC) para Cu, Pb e Zn no Sistema Cananéia-Iguape.....	85
Figura 29. Gráfico de dispersão entre teor disponível e teor parcial de Cu.....	90
Figura 30. Gráfico de dispersão entre teor disponível e teor parcial de Pb.....	91
Figura 31. Gráfico de dispersão entre teor disponível e teor parcial de Zn.....	91
Figura 32. Gráfico de dispersão do teor parcial de Cu obtido pelos métodos de digestão ISO 11466 e US EPA 3050B.....	92
Figura 33. Gráfico de dispersão do teor parcial de Pb obtido pelos métodos de digestão ISO 11466 e US EPA 3050B.....	93
Figura 34. Gráfico de dispersão do teor parcial de Zn obtido pelos métodos de digestão ISO 11466 e US EPA 3050B.....	93

Figura 35. Dendrograma com os agrupamentos entre teor disponível de Cu, Pb e Zn, lama e COT em amostras superficiais do Sistema Cananéia-Iguape.....	99
Figura 36. Teor de Cu, em mg kg^{-1} , associado às frações móveis nas amostras de sedimento dos testemunhos CAN 02, 04, 05, 07 e 10, coletados ao longo do Sistema Cananéia-Iguape.....	102
Figura 37. Teor de Pb, em mg kg^{-1} , associado às frações móveis nas amostras de sedimento dos testemunhos CAN 02, 04, 05, 07 e 10, coletados ao longo do Sistema Cananéia-Iguape.....	103
Figura 38. Teor de Zn, em mg kg^{-1} , associado às frações móveis nas amostras de sedimento dos testemunhos CAN 02, 04, 05, 07 e 10, coletados ao longo do Cananéia-Iguape.....	104
Figura 39. Teor disponível e valores de comparação do Cu, em mg kg^{-1} , em amostras de testemunhos coletados ao longo do Sistema Cananéia-Iguape.....	108
Figura 40. Teor disponível e valores de comparação do Pb, em mg kg^{-1} , em amostras de testemunhos coletados ao longo do Sistema Cananéia-Iguape.....	109
Figura 41. Teor disponível e valores de comparação do Zn, em mg kg^{-1} , em amostras de testemunhos coletados ao longo do Sistema Cananéia-Iguape.....	110
Figura 42. Idade (ano) e teor disponível de Cu, Pb e Zn, em mg kg^{-1} , das amostras do testemunho CAN 02.....	113
Figura 43. Idade (ano) e teor disponível de Cu, Pb e Zn, em mg kg^{-1} , das amostras do testemunho CAN 04.....	113
Figura 44. Idade (ano) e teor disponível de Cu, Pb e Zn, em mg kg^{-1} , das amostras do testemunho CAN 05.....	114

Figura 45. Idade (ano) e teor disponível de Cu, Pb e Zn, em mg kg^{-1} , das amostras do testemunho CAN 07.....114

Figura 46. Idade (ano) e teor disponível de Cu, Pb e Zn, em mg kg^{-1} , das amostras do testemunho CAN 10.....115

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1. Mobilidade relativa e disponibilidade de metais.....	11
Tabela 2. Frações e reagentes do protocolo de extração sequencial de TESSIER.....	13
Tabela 3. Posição e comprimento dos testemunhos.....	29
Tabela 4. Comprimentos de onda e limites de quantificação.....	35
Tabela 5. Recuperação do material de referência CRM 701 (Taxa de recuperação + DPR, $n=4$).....	37
Tabela 6. Concentração de metais (mg kg^{-1}): valores Canadenses, regionais e composição média nos folhelhos.....	41
Tabela 7. Taxa de sedimentação dos testemunhos.....	44
Tabela 8. Comparação do teor disponível de Cu, Pb e Zn entre o Sistema Cananéia-Iguape e outras regiões afetadas por atividades de exploração mineral e afins.....	88
Tabela 9. Matriz de correlação entre os resultados de metais, lama e COT das amostras superficiais do Sistema Cananéia-Iguape.....	95

ESTUDO DA DISPONIBILIDADE DE METAIS EM SEDIMENTOS DO SISTEMA CANANÉIA-IGUAPE

Keila Modesto Tramonte

RESUMO

O Sistema Cananéia-Iguape sofreu importantes alterações ambientais devido à abertura do canal do Valo Grande que o conectou ao rio Ribeira de Iguape. Com a intensa atividade de mineração ocorrida no Vale do Ribeira, a bacia do rio Ribeira foi afetada, atingindo o Sistema através desse canal. Diante desse cenário, o principal objetivo deste estudo foi avaliar a disponibilidade de Cu, Pb e Zn no Sistema Cananéia-Iguape, a partir do teor associado aos principais componentes dos sedimentos. Para estimar a contaminação química, o teor desses elementos foi comparado aos limites canadenses (ISQG e PEL), ao teor na região em período que antecedeu à intensa atividade de mineração e a valores de *background* (composição média dos folhelhos). Considerando-se os resultados de Cu e Zn, estima-se que em caso de remobilização, possivelmente, não representariam perigo às comunidades bióticas. Entretanto, o teor disponível de Pb excedeu os valores de comparação em várias estações, sugerindo atenção quanto à sua biodisponibilidade. Em geral, a região que mais favoreceu o acúmulo de metais foi o Mar Pequeno, provavelmente, devido às condições oceanográficas. Dados de geoquímica e de geocronologia de testemunhos possibilitaram reconhecer a inserção antrópica do Pb no Sistema durante o período de mineração.

Palavras-chave: Sistema Cananéia-Iguape, mineração, extração sequencial, metais, sedimento.

STUDY OF THE AVAILABILITY OF METALS IN SEDIMENTS IN THE CANANÉIA-IGUAPE SYSTEM

Keila Modesto Tramonte

ABSTRACT

The Cananéia-Iguape System suffered important changes due to the opening of Valo Grande Channel, which connect this System to the Ribeira de Iguape River. The mining activities in the Ribeira Valley affected the river basin, reaching this System through Valo Grande. The main goal of this study was to evaluate the availability of Cu, Pb and Zn in the Cananéia-Iguape System, based on the content associated with the main components of the sediments. In order to estimate chemical contamination, the content of these elements was compared to Canadian limits (ISQG and PEL), to the content of these metals in the region in period preceding to the intense mining activity and to the background values (shale average composition). The results for Cu and Zn indicated that in case of remobilization, they possibly would not represent a hazard to the biotic communities. However, the available content for Pb exceeded the comparative values at various stations, suggesting attention regarding its bioavailability. In general, the region that favored the most the accumulation of metals was Mar Pequeno, possibly due to oceanographic conditions. Data regarding geochemistry and geochronology of cores enable the observation of the insertion the Pb anthropogenic in the System during the mining period.

Keywords: Cananéia-Iguape System, mining, sequential extraction, metals, sediment.

1. INTRODUÇÃO

O Sistema Cananéia-Iguape está localizado no extremo sul do estado de São Paulo e consiste em um complexo de canais estuarinos e lagunares. Essa região, reconhecida como Reserva da Biosfera pela Organização das Nações Unidas para a Educação, Ciência e Cultura - UNESCO (MAHIQUES et al., 2013), sofreu impacto ambiental significativo desde a abertura do canal do Valo Grande. Este canal, construído por volta de 1852 (GEOBRÁS, 1966), conectou o rio Ribeira de Iguape ao Sistema Cananéia-Iguape; sua abertura teve como objetivo interligar o porto do Ribeira a Iguape, estratégia que na época favorecia a economia da região. Com a intensa atividade de mineração ocorrida no Vale do Ribeira entre as décadas de 40 e 90, a bacia do rio Ribeira foi afetada atingindo o Sistema Cananéia-Iguape através do canal do Valo Grande. Diante deste cenário, tornou-se importante estudar a disponibilidade de metais nessa região, a fim de estimar o teor móvel dos elementos e o comportamento destes quanto à remobilização.

O estudo de metais em sedimentos tem sido um tema relevante em pesquisas ambientais, visto que são considerados, além de um reservatório de espécies químicas, compartimentos aquáticos ativos que desempenham importante papel na redistribuição dessas espécies à biota (COTTA, REZENDE e PIOVANI, 2006; CUONG e OBBARD, 2006). Contudo, conhecer a concentração total de metais em sedimentos, embora seja importante em termos de poluição global, não é suficiente para estimar os efeitos biológicos (ARAIN et al., 2009); pois, utilizá-la para avaliar os efeitos potenciais de contaminação, é sugerir que todas as formas de um determinado metal

apresentam igual impacto sobre o ambiente, sendo tal suposição insustentável (TESSIER, CAMPBELL e BISSON, 1979).

Portanto, para estudar a disponibilidade de metais no Sistema Cananéia-Iguape, optou-se por utilizar procedimento de extração sequencial. Foi adotado o método proposto e otimizado pela *European Community Bureau of Reference* (BCR), atual *Standards, Measurements and Testing Programme* (SM&T), que estabelece três frações distintas reconhecidas como solúvel em ácido, redutível e oxidável. Os metais associados a essas frações são liberados, sequencialmente, pela ação química de reagentes específicos para cada fase, simulando a remobilização de metais em sedimentos quando há variação das condições ambientais.

É oportuno esclarecer que o termo disponibilidade aqui utilizado está relacionado à possibilidade de remobilização dos metais no ambiente e não reflete a biodisponibilidade destes. Biodisponibilidade costuma ser operacionalmente definida como resultados de experimentos de toxicidade e, como não há método universalmente aceito para sua determinação, o conceito permanece sujeito a muitas interpretações e argumentações (HOROWITZ, 1985).

1.1 Metais em sedimentos aquáticos

Os metais em ambientes aquáticos podem ser de origem natural em decorrência de diversos processos como, por exemplo, intemperismo do solo e das rochas, erosão e erupções vulcânicas; ou ainda, de origem antrópica, quando presentes em efluentes industriais, em resíduos de atividades de

mineração e refino e na drenagem agrícola, entre outros (DAVUTLUOGLU et al., 2011). As rochas e os solos são as principais fontes naturais de metais pesados no meio ambiente, os quais foram incorporados como elementos traço na estrutura cristalina de minerais primários, formados durante o resfriamento do magma (BRADL, 2005).

Embora os metais sejam constituintes naturais dos ambientes aquáticos, estudos têm revelado um aumento significativo no teor desses elementos, em razão de atividades humanas. Nesses ambientes, a maioria dos compostos químicos de origem antrópica e materiais residuais, eventualmente, acumulam-se em sedimentos (US EPA, 2000). Estima-se que mais de 90% da carga de metais pesados em sistemas aquáticos esteja ligada a particulados, como material em suspensão e sedimentos (CALMANO, HONG e FÖRSTNER, 1993).

Os sedimentos têm sido considerados parte integral e dinâmica das bacias hidrográficas, estuários e zonas costeiras (FÖRSTNER, 2004), fornecendo habitat para diversos organismos aquáticos e funcionando como os principais repositórios da maioria das substâncias químicas persistentes introduzidas nas águas superficiais (US EPA, 2000). A investigação sobre metais nestes compartimentos têm crescido, não apenas com foco em ambientes de deposição de espécies químicas, mas também com outros interesses. Segundo FÖRSTNER (2004), os sedimentos aquáticos podem apresentar funções como vigilância (efeito memória); monitoramento da qualidade biológica e química; prognósticos para os riscos de remobilização e depósitos subaquosos.

1.1.1 Características físico-químicas dos sedimentos

De acordo com BAIRD (2002), os sedimentos são definidos como camadas de partículas minerais e orgânicas, com frequência finamente granuladas, que estão junto à parte inferior dos corpos de água natural. As partículas que formam os sedimentos originam-se da ação do intemperismo e da erosão de rochas, das atividades de organismos, de erupções vulcânicas, de processos químicos que ocorrem na água e, até mesmo, do espaço, tendo como fonte a poeira interplanetária e os impactos de grandes asteróides e cometas (GARRISON, 2010).

Sedimentos marinhos, geralmente, são classificados pela origem da maioria de suas partículas. Nas fontes extrabaciais ou alóctones os sedimentos são de natureza terrígena, incluindo, os sedimentos cosmogênicos; nas fontes intrabaciais ou autóctones, os sedimentos são decorrentes de precipitações entre a água do mar e compostos químicos orgânicos e inorgânicos, envolvendo inclusive a autigênese (PONZI, 2004).

A granulometria também é utilizada para classificar os sedimentos, que de acordo com o tamanho do grão, basicamente, costumam ser agrupados em sedimentos grossos ou finos (lama). O primeiro grupo é constituído por areia e cascalho, e o segundo, por argila e silte (PONZI, 2004); dentre essas quatro partículas, a argila apresenta o menor diâmetro, inferior a 0,004 mm, segundo a escala de WENTWORTH (1922).

Geralmente, quanto menor o tamanho das partículas, mais fácil será o transporte por correntes e ondas; os grãos grossos são movidos apenas por

fluxos turbulentos, tendendo a não se deslocarem para muito longe, já a argila poderá permanecer suspensa por longos períodos e ser levada por grandes distâncias antes da deposição (GARRISON, 2010).

O tamanho do grão, normalmente, influencia no acúmulo dos contaminantes, uma vez que o enriquecimento da maioria dos componentes ativos da superfície do sedimento ocorre nas frações de grão fino (FÖRSTNER, 2004), em razão da área superficial. Estudos mostraram que partículas de areia apresentam área superficial na ordem de dezenas a centenas de $\text{cm}^2 \text{g}^{-1}$, partículas de silte na ordem de centenas a milhares de $\text{cm}^2 \text{g}^{-1}$ e partículas de argila na ordem de dezenas de $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ (JACKSON, 1979 apud HOROWITZ, 1985).

Enquanto o particionamento físico do sedimento ocorre pela separação de uma amostra em diversas categorias como o tamanho do grão, a área superficial, propriedades mineralógicas e outras; o particionamento químico ocorre em função da separação dos metais traço de acordo com as suas associações a outros componentes existentes no sedimento, e ainda, pelo tipo de ligação existente entre eles (HOROWITZ, 1985). A retenção de íons metálicos em fases sólidas poderá ocorrer por meio de diferentes mecanismos, conforme informações apresentadas a seguir.

O processo de adsorção, considerado o principal mecanismo de retenção de metais nas superfícies, envolve a condensação de átomos, íons ou moléculas na superfície de outra substância; a adsorção poderá ocorrer com ou sem a troca iônica, que por sua vez, é um processo que caracteriza-se pela adsorção de cátions em solução e a equivalente liberação de outros cátions

(HOROWITZ, 1985). Contudo, ambos os processos, adsorção e troca iônica, ocorrem em substâncias de granulação fina com grande superfície de área (FÖRSTNER, 1979).

Muitos materiais que são componentes comuns dos sedimentos como os argilominerais, hidróxidos de Fe (ferro), óxidos de Mn (mangânês) e matéria orgânica são capazes de realizar a troca iônica (HOROWITZ, 1985). Os argilominerais desempenham importante função na acumulação, sorção/dessorção, bem como, em processos de troca de metais (RYBICKA, CALMANO e BREEGER, 1995), porém, o seu principal papel não é na adsorção direta de elementos traço e sim na sua atuação como substrato mecânico, para a precipitação e floculação de matéria orgânica e de minerais secundários, como hidróxidos de Fe e óxidos de Mn (FÖRSTNER, 2004).

Os ciclos redox do Mn e Fe exercem importante influência no enriquecimento de metais traço em sistemas subóxido-anóxico, pois, podem desencadear e/ou acelerar a transferência desses elementos da água do mar para o sedimento, bem como, sua remobilização diagenética nos sedimentos (TRIBOVILLARD et al., 2006). Os oxi-hidróxidos de Fe e Mn apresentam alta capacidade de adsorção de íons metálicos, fosfatos, silicatos, arsenatos e selenatos, porém, suas sequências redox são meio de trânsito entre a espécie metálica oxidada e facilmente precipitável, e a espécie metálica reduzida e facilmente solúvel (MELLADO e GALVÍN, 1999).

A matéria orgânica presente nos solos, turfas e sedimentos consiste em uma mistura de produtos resultantes da degradação química e biológica de resíduos vegetais e animais, e da atividade de síntese de micro-organismos,

sendo chamada de húmus, substâncias húmicas e substâncias não húmicas (ROCHA e ROSA, 2003). Importante característica das substâncias húmicas é a habilidade em formar complexos, solúveis e insolúveis em água, com íons metálicos e oxi-hidróxidos, além de interagir com argilominerais e compostos orgânicos (SCHNITZER, 1978). Essas substâncias geralmente possuem, em média, 35% de oxigênio e entre 1 e 2% de nitrogênio e enxofre em suas estruturas, sendo o oxigênio predominante na forma de grupos carboxílicos e fenólicos (ROCHA e ROSA, 2003).

Os sulfetos são comuns em sedimentos de água doce e marinhas, sendo predominantes na forma de enxofre em sedimentos anaeróbios (CALMANO, AHLF e FÖRSTNER, 1996). Nos ambientes reduzidos da maioria dos sedimentos subsuperficiais estuarinos, os sulfetos dominam o particionamento de metal, enquanto que, os óxidos de Fe e Mn, bem como, vários materiais orgânicos são importantes substratos para ligações de metais sob condições óxicas (BOURGOIN, RISKB e AITKEN, 1991). A habilidade dos sulfetos em complexar íons metálicos é bem conhecida e, inclusive, pode explicar a falta de toxicidade, até mesmo quando altas concentrações de metais estão presentes em alguns sedimentos (CALMANO, AHLF e FÖRSTNER, 1996).

Além desses mecanismos, é importante citar o processo de substituição isomórfica. Trata-se da incorporação de metais em cristais minerais e envolve a troca de um elemento por outro que está em uma estrutura cristalina, sendo regido pela carga e pelo raio atômico (HOROWITZ, 1985).

1.1.2 Remobilização de metais em sedimentos

Contaminantes não são, necessariamente, fixos permanentemente aos sedimentos (CALMANO, AHLF e FÖRSTNER, 1996; ZOUMIS et al., 2001). A mobilidade, a biodisponibilidade e a toxicidade dos metais pesados no ambiente dependem fortemente de suas formas químicas específicas ou do tipo de ligação (QUEVAUVILLER, 1998; PUEYO et al., 2001; KELDERMAN e OSMAN, 2007), que por sua vez, são controladas pelas características físico-químicas e biológicas do sistema (SAKAN et al., 2009).

A transferência direta de substâncias químicas dos sedimentos para os organismos é considerada a principal rota de exposição para muitas espécies (ZOUMIS et al., 2001) e, embora a captação de metais pesados ocorra principalmente em fases dissolvidas, a interação com fases sólidas deve ser considerada com seus processos mecânicos e químicos como bioturbação, sorção e dessorção, difusão e mobilização (CALMANO e FÖRSTNER, 1983).

As formas químicas dos metais diferem na sua capacidade de transferência e biodisponibilidade no ecossistema; os metais dissolvidos ou fracamente adsorvidos podem estar facilmente disponíveis para as plantas e organismos aquáticos, enquanto os metais ligados à rede cristalina estrutural de minerais primários e secundários, não estão disponíveis para a biota, a menos que haja intemperismo geoquímico (CALMANO, HONG e FÖRSTNER, 1993). Quando os sedimentos não sofrem ação antrópica, os metais traço estão ligados, principalmente, aos silicatos e aos minerais primários e, portanto, com baixo grau de mobilidade; entretanto, elementos incorporados de forma antrópica, estão ligados a outras fases do sedimento,

como carbonatos, óxidos, hidróxidos e sulfetos, apresentando maior mobilidade (PEREIRA et al., 2007). De acordo com FÖRSTNER (1981), a mobilização dos metais pesados de material suspenso e sedimentos pode ser causada, principalmente, por quatro tipos de alterações químicas nas águas:

1- Elevada concentração salina, pela qual os cátions de metais alcalinos e alcalino-terrosos podem competir com os íons metálicos sorvidos em partículas sólidas.

2 - Mudanças da condição redox, levando à dissolução parcial ou completa de hidróxidos de Fe e Mn, além da liberação de parte dos metais pesados incorporados ou sorvidos.

3 - Queda do pH, permitindo a dissolução de carbonatos e hidróxidos, bem como, aumentando a dessorção dos cátions metálicos devido à competição com íons H^+ .

4 - Aumento do uso de agentes complexantes naturais e sintéticos, os quais podem formar complexos metálicos solúveis de alta estabilidade com metais pesados adsorvidos em partículas sólidas.

Segundo CALMANO, HONG e FÖRSTNER (1993), as transformações dos tipos de ligação dos metais pesados nos sedimentos incluem, principalmente, os seguintes processos: sorção e dessorção; formação e dissolução de metais ligados a carbonato; formação e decomposição de compostos complexos organometálicos solúveis e insolúveis; formação e dissolução de hidróxidos e oxi-hidratos; sorção e co-precipitação de metais por

óxidos de Fe/Mn; precipitação de sulfetos metálicos em ambientes de forte redução e dissolução na conversão a sulfatos sob condições óxicas.

A dissolução redutiva do Mn (IV) e Fe (III) para Mn (II) e Fe (II), respectivamente, está associada com um aumento na solubilidade e mobilidade desses elementos na água intersticial subóxica (OTERO et al., 2009). A mudança das condições redox, usualmente causada pelo aumento de nutrientes e deficiência de oxigênio nos sedimentos, permite a dissolução inicial do óxido hidratado de Mn seguido pelos componentes de Fe e, uma vez que esses metais são solúveis em seus estados divalentes, qualquer co-precipitado com revestimento metálico poderá ser parcialmente remobilizado (FÖRSTNER, 1979). Quando o oxigênio esgota-se, os micro-organismos continuam a decomposição da matéria orgânica utilizando outros oxidantes disponíveis. Segundo FROELICH et al. (1979) os oxidantes são consumidos na seguinte ordem: oxigênio > óxido de Mn ~ nitrato > óxido de Fe > sulfato.

De acordo com CALMANO e FÖRSTNER (2004), os processos redox periódicos também podem induzir ao aumento ou diminuição no potencial de produção ácida ou pH; em um sistema água/sedimento fechado, os íons H^+ produzidos durante a oxidação serão consumidos pela redução seguinte tornando os processos reversíveis, enquanto em sistema aberto, o potencial de produção ácida dependerá das propriedades do sistema e das reações do processo.

A interpretação da mobilidade e, conseqüente, disponibilidade dos metais em função de associações químicas está sintetizada na Tabela 1 adaptada de SALOMONS (1995).

Tabela 1. Mobilidade relativa e disponibilidade de metais

Espécies metálicas e associações	Mobilidade
Cátions trocáveis	Alta. Alteração na composição catiônica poderá causar a liberação do metal devido à troca iônica.
Compostos metálicos associados com hidróxidos de Fe e Mn	Média. Alteração nas condições redox (condições de redução) poderá causar a liberação do metal. Se houver sulfeto poderá formar sulfeto metálico insolúvel.
Metais ligados ou fixos em substâncias orgânicas	Média. Ocorre após a decomposição da matéria orgânica. Fortemente dependente das condições ambientais. Em condições óxicas ocorre a oxidação de sulfetos.
Metais associados à fase sulfídica	
Metais ligados ou fixos em partículas minerais	Baixa. Ocorre após intemperismo e/ou decomposição.

Fonte: Adaptado de SALOMONS (1995).

1.2 Extração sequencial de metais em sedimentos

Métodos de extração sequencial comumente são aplicados em estudos ambientais para avaliar a disponibilidade ou mobilidade dos metais. Esses procedimentos fornecem informações detalhadas sobre a origem, modo de ocorrência, disponibilidade biológica e físico-química, mobilização e transporte de metais traço (ISHIKAWA et al., 2009; PASSOS et al., 2010). A principal vantagem da extração sequencial em relação ao uso de extratores simples é a especificidade de cada fase, que ocorre em razão da diferente natureza química de cada reagente e das etapas em ordem crescente de reatividade (RAO, SAHUQUILLO e LOPEZ SANCHEZ, 2008).

Nesses procedimentos a amostra é tratada com uma sequência de reagentes, cada um específico para extrair os metais associados a uma determinada fase do sedimento. Os reagentes, sequencialmente adicionados, apresentam ação química mais drástica e de diferente natureza que o anterior, sendo classificados em concentrados de eletrólitos inertes, ácidos fracos, agentes redutores, agentes complexantes, agentes oxidantes e ácidos minerais fortes (LIMA et al., 2001).

As frações obtidas nesses esquemas estão relacionadas aos metais trocáveis; metais associados, principalmente, a carbonatos; metais liberados em condições redutíveis como aqueles ligados a óxi-hidróxidos de Fe e Mn; metais ligados a componentes oxidáveis como matéria orgânica e sulfetos e metais ligados à fração residual (RAURET, 1998).

Nos procedimentos de extração sequencial presume-se uma diminuição da disponibilidade do elemento durante a sequência de extração; a primeira fração é bastante instável e, portanto, facilmente disponível para a absorção pelas plantas; já na última fração, os elementos apresentam baixa mobilidade e baixa probabilidade de solubilização em condições naturais (ABOLINO et al., 2011).

Dentre os esquemas de extração sequencial disponíveis, são aplicados principalmente o método de TESSIER e o protocolo desenvolvido pela *Community Bureau of Reference - BCR*, atualmente, *Standards, Measurements and Testing Programme* – SM&T (GONZÁLEZ, 2005; RAO, SAHUQUILLO e LOPEZ SANCHEZ, 2008; ABOLLINO et al., 2011).

O método de TESSIER foi o primeiro procedimento analítico completo elaborado para extração sequencial de metais (ANJOS, 2003). Nesse esquema foram selecionadas cinco frações consideradas susceptíveis a diversas condições ambientais e o reagente específico para cada fração, conforme indicado na Tabela 2.

Tabela 2. Frações e reagentes do protocolo de extração sequencial de TESSIER

Frações	Reagentes
1: metais trocáveis	MgCl ₂ (1 M; pH 7) ou NaOAc (1 M; pH 8,2)
2: metais associados a carbonatos	NaOAc (1 M; pH 5 com HOAc)
3: metais associados aos óxidos de Fe e Mn	Na ₂ S ₂ O ₄ (0,3 M) + Na-citrato (0,175 M) + H-citrato (0,025 M) ou NH ₂ OH.HCl (0,04 M em 25% HOAc (v/v))
4: metais associados a matéria orgânica	HNO ₃ (0,02 M), H ₂ O ₂ (30%) e NH ₄ OAc (3,2 M em 20% HNO ₃ (v/v))
5: metais na fase residual	HF-HClO ₄

Fonte: Adaptado de TESSIER, CAMPBELL e BISSON (1979)

O método de TESSIER apresenta grande importância no campo da extração sequencial, pois a maioria dos protocolos desenvolvidos baseia-se neste método ou em modificações do mesmo (LÓPEZ JULIÁN e MANDADO COLLADO, 2002). Observa-se que, em geral, os métodos de extração sequencial diferem no número de frações ou fases, nos reagentes específicos para cada fração e nos procedimentos operacionais (BÁSCONES, 2003). Esquemas particulares adaptados a casos especiais como o fracionamento de

metais no lodo de esgoto e o método para estudo de enxofre em solo, têm sido desenvolvido a partir dos procedimentos clássicos de extração sequencial (GLEYZES, TELLIER e ASTRUC, 2002). A variação de extratores tem se intensificado em função da especificidade do solo e sedimento, tipo de resíduos tóxicos e condições ambientais (ANJOS, 2003). BÁSCONES (2003) analisou diversos procedimentos de extração sequencial disponíveis na literatura e fez as seguintes observações:

- As fases importantes na adsorção de metais são óxidos, sulfetos e matéria orgânica.
- As frações obtidas nos esquemas são metais trocáveis, metais ligados a carbonatos, aos óxidos de Fe e Mn, a matéria orgânica/sulfetos e a fase residual.
- Os extratores são aplicados em ordem determinada e agrupam-se em sais não tamponados, ácidos fracos, redutores reativos, oxidantes reativos e ácidos fortes.
- A maior parte dos extratores não são totalmente seletivos e efetivos.

O procedimento BCR da Comunidade Europeia foi desenvolvido em razão da necessidade de se estabelecer esquemas comuns para extração de metais traço em solo e sedimentos (RAURET, 1998). A falta de uniformidade entre os métodos não permitia a comparação dos resultados e, a fim de resolver esta situação, a Comissão Europeia através do Programa BCR e seu sucessor, lançou um projeto de colaboração visando projetar um esquema com três etapas de extração sequencial, testar o esquema selecionado em estudos interlaboratoriais e certificar o teor de elemento traço extraído de um sedimento

para referência (RAURET et al., 1999). As três etapas estabelecidas pelo método BCR estão relacionadas, sucessivamente, com a extração dos metais associados às fases solúvel em ácido, redutível e oxidável. Nesse procedimento utiliza-se, sequencialmente, ácido acético; cloridrato de hidroxilamina; peróxido de hidrogênio e acetato de amônio (PUEYO et al., 2001). O procedimento detalhado está descrito em metodologias (Capítulo 4).

Dois materiais de referência foram certificados para a metodologia BCR, o CRM 601 e o CRM 701, ambos são sedimentos (ŽEMBERYOVÁ, BORTEKOVÁ, HAGAROVÁ, 2006). O CRM 601 foi coletado no lago Flumendosa em Sardenha na Itália (SAHUQUILLO et al., 1999) e, o CRM 701, no lago Orta em Piemonte, também na Itália (PUEYO et al., 2001).

Em razão de algumas dificuldades com o esquema BCR (SAHUQUILLO et al., 1999; PUEYO et al., 2001), o protocolo original foi revisado gerando um procedimento de três etapas otimizado. As três etapas do procedimento original foram utilizadas na certificação do teor extraível de Cd, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn do material CRM 601 (PUEYO et al., 2001). Com a modificação do procedimento em 2001, o novo material de referência, CRM 701, foi divulgado (PUEYO et al., 2001, HORVÁTH et al., 2010).

1.3 A contribuição das atividades de mineração no enriquecimento de metais no Sistema Cananéia-Iguape

Atividades de mineração têm provocado significativas alterações ambientais ao longo do tempo. Exemplos destes impactos são as minas de chumbo, exploradas desde antes da ascensão das culturas greco-romana, em

minas situadas ao norte da ilha Bretã e na Espanha, que chegaram até os nossos tempos, na forma de solo, rios e estuários contaminados (MORAES, 1997). No Vale do Ribeira, localizado entre os estados de São Paulo e Paraná, ocorreu intensa atividade de mineração até meados da década de 90. De acordo com documento da GEOBRÁS (1966), o Vale do Rio Ribeira de Iguape, como era chamado, era rico em jazidas minerais, como calcários, galena, antimônio, chumbo, ferro, prata, e até mesmo ouro, que no tempo do império era intensamente extraído, chegando a ser utilizado nas transações locais na forma de ouro em pó. Essa região apresenta extenso histórico de mineração, comportando diversas minas durante décadas (Panelas, Perau, Rocha, Furnas, Canoas, Barrinhas e outras) e uma refinaria (Plumbum), fontes potenciais para a contaminação ambiental (SILVA, 1997).

Os processos de beneficiamento e fundição dos minérios nessa região foram quase sempre rudimentares, não havendo controle sobre os consequentes impactos no ambiente (GUIMARÃES e SÍGOLO, 2008). A usina Plumbum, pertencente ao grupo Trevo, funcionou no período de 1945 a 1995 e operava o beneficiamento e refino dos minérios de chumbo, produzidos nas minas da região ou importados de outros países (DI GIULIO, PEREIRA e FIGUEIREDO, 2008). Nesse período, foram processadas aproximadamente 3 milhões de toneladas de minério de chumbo e, com base nessa quantidade, pode-se estimar que a Plumbum processou, em média, 60 mil toneladas de minério de chumbo por ano, durante o período de funcionamento no Vale do Ribeira (PARANÁ, 2008). A escória foi lançada durante 40 anos nas águas do rio Ribeira até o surgimento da lei de proteção ambiental na década de 90, quando o material passou a ser depositado no solo sem tratamento ou

proteção até 1995; sendo removido apenas em 2007 (GUIMARÃES e SÍGOLO, 2008). Quando a mineradora encerrou suas atividades em 1995, deixou a céu aberto milhares de toneladas de resíduos do beneficiamento de chumbo, bem como as instalações e as minas abandonadas por muitos anos, sem quaisquer trabalhos de recuperação ambiental (PARANÁ, 2008).

Diversos estudos em sedimentos, realizados desde a década de 80, evidenciaram que a bacia do rio Ribeira foi afetada pelas atividades de mineração e metalurgia (e.g. TESSLER, SUGUIO e ROBILOTTA, 1987; MORAES, 1997; SILVA, 1997; CORSI, 1999; GUIMARÃES e SÍGOLO, 2008), conforme relatos a seguir.

TESSLER, SUGUIO e ROBILOTTA (1987) analisaram teores de alguns metais em sedimentos pelíticos da superfície de fundo da região lagunar Cananéia-Iguape e determinaram de 1,4 a 105,8 $\mu\text{g g}^{-1}$ de zinco, < 0,05 a 292,4 $\mu\text{g g}^{-1}$ de cobre e < 0,30 a 246,8 $\mu\text{g g}^{-1}$ de chumbo, provavelmente supridos, principalmente, pelo rio Ribeira de Iguape, que atinge a área lagunar através do canal do Valo Grande. Ainda segundo esses autores, o alto teor de chumbo poderia, eventualmente, ser atribuído à contaminação por empresas mineradoras que extraíam este metal no Alto Vale do Ribeira.

MORAES (1997) determinou as razões isotópicas de chumbo em amostras de estações distribuídas desde a região logo a montante da cidade de Ribeira-SP até a do Mar Pequeno, no Complexo estuarino lagunar de Iguape e Cananéia, e os resultados indicaram que as razões isotópicas dos sedimentos sobrepueram-se ao campo das galenas das jazidas do tipo Panelas, mostrando que as atividades de extração e beneficiamento dos seus

minérios foram as que mais contribuíram para a contaminação, por chumbo, dos sedimentos do rio Ribeira de Iguape.

SILVA (1997) estudou o impacto ambiental do arsênio no Vale do Ribeira (SP-PR) analisando sedimentos de corrente, coluna de sedimentos e água superficial, além de rejeitos de mineração, e os resultados evidenciaram o impacto do arsênio nos sedimentos de corrente do rio Ribeira de Iguape com concentrações mais elevadas nas áreas de mineração; a contaminação dos sedimentos mais recentes da coluna de sedimentos indicaram fonte antrópica como causa provável.

Os estudos de CORSI (1999) mostraram que as minas Perau e Barrinha forneciam os teores mais altos de chumbo e cobre para o ribeirão Grande e, conseqüentemente, para o rio Ribeira de Iguape; o transporte ocorria, principalmente, via sedimento de corrente, sendo esses metais carregados para o rio no período das chuvas.

Estudo realizado por FIGUEIREDO, CAPITANI e GITAHY (2004), mostrou que as populações do Alto Vale do Ribeira convivem com várias fontes de contaminação ambiental, em especial de chumbo e arsênio. Ainda de acordo esses autores, estudos de qualidade ambiental indicaram a atividade industrial de refino e mineração como a principal fonte de poluição, sendo as emissões de metais para atmosfera e a, subsequente, deposição dos particulados, responsáveis pela contaminação dos solos em áreas habitadas por essas populações.

GUIMARÃES e SÍGOLO (2008) concluíram que parte importante de metais pesados como chumbo, cobre e zinco, lançados como resíduos no rio Ribeira de Iguaçu durante a fundição do minério na região do Alto Vale do Ribeira, encontra-se depositada nos sedimentos e que uma parcela desses metais está sendo mobilizada junto aos sedimentos em suspensão, migrando ao longo do curso rio até a foz, sistema estuarino lagunar; a comprovação dá-se pela presença de escória nos sedimentos e teores elevados dos diversos metais analisados.

Os resíduos sólidos da Plumbum, lançados diretamente no rio Ribeira, sem tratamento, correspondem a 5,5 toneladas/ano de rejeitos, contendo arsênio, bário, cádmio, chumbo, cobre, cromo e zinco (CASSIANO, 2001 apud PARANÁ, 2008). De acordo com dados do relatório de qualidade das águas interiores do estado de São Paulo (CETESB, 2001), no ano de 2000 o rio Ribeira apresentou não conformidades referentes ao cobre e ao chumbo no trecho de Registro e, referente ao cádmio, no trecho de Apiaí. Esse relatório informou também que o trecho do rio Ribeira em Apiaí fica próximo às empresas mineradoras e, ainda que, aparentemente, estas não fossem fontes expressivas de contaminação, na época das chuvas poderia haver transporte de resíduos de mineração, contaminantes do solo.

Segundo o relatório de qualidade das águas interiores do estado de São Paulo do ano de 2007 (CETESB, 2008), foram observadas concentrações de arsênio, chumbo, cromo, níquel e zinco entre TEL (*Threshold Effect Level* - teor abaixo do qual são raros os efeitos deletérios para os organismos bentônicos) e PEL (*Probable Effect Leve* - teor acima do qual é frequentemente esperado

efeito adverso para os organismos bentônicos) em sedimentos do rio Ribeira de Iguape, destacando-se a presença de chumbo e sua capacidade de bioacumulação. Esse mesmo relatório informou que em relação ao controle de fontes de chumbo e outros metais, no período de 2000 a 2004, por exigência da Companhia Ambiental do Estado de São Paulo - CETESB, a empresa Cia Argentífera de Furnas - CAF ou Plumbum realizou obras de contenção, remoção e disposição de rejeitos da mineração de chumbo, para evitar a contaminação das águas superficiais e subterrâneas da bacia do rio Ribeira; porém, com o escorregamento ocorrido no morro acima do local em 2006, toda essa área ficou soterrada e, apesar das ações de controle conduzidas no estado de São Paulo, o chumbo ainda ocorria na bacia.

Em 2011, o relatório de qualidade das águas superficiais no estado de São Paulo mostrou que o sedimento do rio Ribeira foi classificado com qualidade química péssima, pois apresentou concentrações acima do PEL para chumbo ($93,2 \text{ mg kg}^{-1}$), além de concentrações acima do TEL para arsênio ($6,15 \text{ mg kg}^{-1}$), mercúrio ($0,21 \text{ mg kg}^{-1}$) e zinco (137 mg kg^{-1}) (CETESB, 2012). Entretanto, o relatório de 2012 indicou que o rio Ribeira apresentou qualidade química regular, com a presença de arsênio e chumbo em concentrações acima do TEL, tendo melhorado sua classificação em relação a 2011 (CETESB, 2013).

A bacia hidrográfica do rio Ribeira de Iguape ocupa uma área aproximada de 25.000 km^2 , sendo 61% pertencente ao território do estado de São Paulo e o restante ao do Paraná; as cabeceiras situam-se na porção nordeste do estado do Paraná e sua foz no litoral extremo sul do estado de São Paulo (MORAES, 1997). A vazão do rio Ribeira em seu menor curso varia de

300 até 1.200 m³ ou mais, sendo essa variação fortemente controlada pelo regime climático (MAHIQUES et al., 2013). O rio Ribeira nasce no estado do Paraná e somente passa a ser denominado Ribeira de Iguape após a confluência com o rio Juquiá, seu principal afluente no estado de São Paulo (CETESB, 2002). O rio Ribeira de Iguape, com aporte através do canal do Valo Grande, é um dos principais contribuintes de água doce e de sedimentos em suspensão para o Sistema Cananéia-Iguape e, portanto, dá-se a contribuição das atividades de mineração no enriquecimento de metais nessa região. Estudo realizado por MAHIQUES et al. (2013), apresentou o registro de 150 anos de inserção antrópica de metais nesse Sistema revelando que os mais elevados níveis de contaminação, especialmente para o chumbo, ocorreram entre as décadas de 40 e 90, período referente à intensa mineração industrial.

É importante destacar que o Sistema Cananéia-Iguape situa-se entre os mais complexos, biodiversos e preservados ecossistemas de transições, entre os ambientes continental e marinho, existentes no planeta (MORAES, 1997). Os canais estuarinos e lagunares dessa região são cercados por vegetação de mangue abundante, que abriga ostras e mexilhões, sendo como um todo importante para o crescimento ou residência de espécies valiosas economicamente (MAHIQUES et al., 2013). Se comparadas às águas dos rios e oceanos adjacentes, as águas estuarinas são biologicamente mais produtivas em razão de características hidrodinâmicas da circulação, que favorecem a retenção de nutrientes, algas e outras plantas, estimulando a produtividade (MARTINS, 2005). No entanto, por ser uma região parcialmente fechada, o estuário sofre os efeitos da poluição, que podem ser nocivos tanto às comunidades bióticas, como à saúde pública através da cadeia alimentar.

2. OBJETIVOS

O principal objetivo deste trabalho foi avaliar a disponibilidade de cobre (Cu), chumbo (Pb) e zinco (Zn) no Sistema Cananéia-Iguape, a partir do teor associado à frações móveis nos sedimentos e do comportamento destes metais quanto à remobilização; a fim de constituir-se em importante ferramenta para estudos relativos às comunidades bióticas e ao monitoramento da poluição química na região.

Para atingir o objetivo, este estudo teve como principais ações:

- Estabelecer o método para extração sequencial de metais com base no protocolo desenvolvido e otimizado pelo Programa BCR e aplicar a metodologia em material de referência (CRM 701 do IRMM - *Institute for Reference Materials and Measurements*), para verificação da precisão e exatidão da técnica estabelecida.
- Determinar o teor disponível e o teor pseudo-total de Cu, Pb e Zn em amostras de sedimento superficial do Sistema Cananéia-Iguape.
- Analisar a correlação entre o acúmulo de metais, composição granulométrica e teor de carbono orgânico total nas amostras de sedimento superficial.
- Analisar as condições oceanográficas que favoreceram o acúmulo desses elementos na região.
- Avaliar o grau de contaminação química da região tendo como referência valores estabelecidos para Cu, Pb e Zn em guia de qualidade de sedimento, valores regionais em período que antecedeu a intensa atividade de mineração industrial no Vale do Ribeira e valores de

background (composição média dos folhelhos).

- Analisar o risco de remobilização desses metais aplicando o critério de avaliação de risco RAC (*Risk Assessment Codes*).
- Avaliar a inserção antrópica de Cu, Pb e Zn na região durante o período de intensa atividade de mineração no Vale do Ribeira, a partir de dados de geoquímica e geocronologia de amostras de testemunhos.

3. ÁREA DE ESTUDO

A área de estudo corresponde ao Sistema Cananéia-Iguape, localizado no extremo sul do estado de São Paulo, entre as latitudes $24^{\circ}40'S$ e $25^{\circ}05'S$ e longitudes $47^{\circ}25'W$ e $48^{\circ}00'W$ (Figura 1), fazendo divisa com o estado do Paraná. Esse Sistema apresenta cerca de 100 km de extensão (BERNARDES e MIRANDA, 2001), sendo composto por um complexo de canais que circundam as Ilhas do Cardoso, de Cananéia, Comprida e a cidade de Iguape. Iguape é considerada uma ilha artificial, originada em razão da abertura do canal do Valo Grande que liga o rio Ribeira ao Mar Pequeno (GEOBRÁS, 1966).

Figura 1. Localização da área de estudo; Sistema Cananéia-Iguape

O Sistema Cananéia-Iguape é separado do oceano pela Ilha Comprida com aproximadamente 70 km de extensão, tendo como limites, ao norte e ao sul, pontões do embasamento cristalino; nas porções central e sul está a Ilha de Cananéia, separada do continente pelo canal Mar de Cubatão, e da Ilha Comprida, pelo canal Mar de Cananéia (TESSLER e SOUZA, 1998). O canal Mar de Cananéia, em continuidade com o Mar Pequeno, é o principal canal do Sistema, apresentando formação sinuosa, com comprimento de aproximadamente 75 km que se estende entre as Barras de Cananéia e Icapara (BÉRGAMO, 2000). A Ilha de Cananéia possui extensão aproximada de 27 km, com largura que varia entre 1 e 5 km; os canais que a circundam possuem larguras entre 1 e 3 km e profundidades que atingem, no máximo, 20 m, com média de aproximadamente 6 m (TESSLER e SOUZA, 1998). A principal comunicação do Sistema com a região costeira é através das Barras de Cananéia e de Icapara, próximo à cidade de Iguape (BERNARDES e MIRANDA, 2001).

O Sistema Cananéia-Iguape, localizado a S-SE da desembocadura do rio Ribeira de Iguape, recebe águas marinhas através das desembocaduras fluviais e lagunares, e águas continentais e insulares, por meio de inúmeros rios que ali desembocam (TESSLER, 2001). Os cursos de água que desembocam nos canais lagunares são rios que se localizam no continente e na ilha do Cardoso e canais de maré de água salobra das ilhas circunvizinhas (TESSLER, 1982). A água doce que chega ao Sistema é proveniente de uma bacia de drenagem formada pelos rios Ribeira de Iguape, Taquari, Mandira, das Minas, Itapitangui e um grande número de gamboas, sendo o rio Ribeira de

Iguape o responsável pela principal fonte de água doce do Sistema, através do canal do Valo Grande, que o interliga ao Mar Pequeno (BÉRGAMO, 2000).

A circulação do Sistema é dirigida, principalmente, pela ação da onda de maré que entra pelas Barras de Cananéia e de Icapara, e pela contribuição de água doce dos rios, além da influência do vento (MIYAO, NISHIHARA e SARTI, 1986). A maré observada na Base de Cananéia e em Subaúna, próximo à Pedra do Tombo, apresenta predominância semidiurna (MIYAO e HARARI, 1989). Segundo TESSLER (2001), os ciclos de maré, associados às descargas dos rios e precipitação atmosférica, causam grande variação na amplitude da salinidade ao longo do Sistema Cananéia-Iguape. A ação da maré nesse Sistema é a principal responsável pelos processos de mistura e trocas entre o oceano e o estuário, sendo um agente efetivo no processo de transporte de sedimentos e na renovação das águas estuarinas. (MIYAO e HARARI, 1989).

BARCELLOS et al. (2005) verificaram que a salinidade de fundo da região varia de 0,05 a 34,92; os maiores valores estão concentrados na região da Barra de Cananéia, decrescendo em direção ao norte e atingindo os menores valores defronte a desembocadura do Valo Grande, para aumentar novamente em direção à Barra de Icapara. Estudos realizados por MALUF (2009) em estações amostrais entre Cananéia e Iguape, indicaram que a salinidade na superfície variou entre 0,04 e 28,79, e no fundo, entre 0,04 e 30,94.

O clima do Sistema Cananéia-Iguape é subtropical, com umidade relativa do ar de aproximadamente 87% e pluviosidade maior que 200 mm de

dezembro a abril e, em torno de 80 mm, de maio a novembro (ICMBio, 2008). De acordo com KUMPERA (2007), a Base de apoio à pesquisa do Instituto Oceanográfico da Universidade de São Paulo em Cananéia possui uma estação meteorológica, com registros desde 1956, e uma série temporal de 30 anos aponta média pluvial anual superior a 2.248 mm, sendo o mês de março o mais chuvoso (328 mm) e o de agosto o mais seco (80 mm); o período das chuvas e de estiagem se estende de dezembro a abril e de maio a novembro, respectivamente.

Devido às características climáticas e geomorfológicas da região, a cobertura vegetal é marcada por restingas e mangues nas margens de corpos de águas mixohalinas e pela vegetação de dunas da Mata Atlântica nas áreas mais altas (MAHIQUES et al., 2009).

3.1 O canal do Valo Grande

O canal artificial do Valo Grande foi construído entre os anos de 1827 e 1852 (GEOBRÁS, 1966), sendo inicialmente chamado de Valo do Rocio (BERNADES e MIRANDA, 2001; MAHIQUES et al., 2009). A finalidade deste canal foi reduzir a distância e os custos para transportar os produtos agrícolas da zona rural ao principal porto de exportação da região (MAHIQUES et al., 2009). Naquela época, a abertura de um canal que permitisse a comunicação direta por água entre o porto da Ribeira e Iguape apresentava aspectos de um grande negócio, com enormes possibilidades financeiras em virtude do grande tráfego fluvial existente e a importância econômica de todo o chamado Vale da Ribeira do Iguape (GEOBRÁS, 1966).

O canal artificial, com aproximadamente 4 km de extensão, escavado a profundidades inferiores a 2 m e largura em torno de 4,4 m, foi rapidamente erodido pelo curso fluvial (TESSLER, 2001). De acordo com dados da GEOBRÁS (1966), após quase 130 anos, o canal apresentava larguras que atingiram até 235 m, ou seja, mais de 50 vezes a primitiva dimensão.

O porto de Iguape, localizado no Mar Pequeno, após a abertura do canal Valo Grande foi influenciado pela descarga fluvial do rio Ribeira de Iguape, ao qual se associa um processo de assoreamento acelerado, não apenas dos sedimentos em suspensão, carregados pelo rio, mas também de sedimentos arenosos carregados por tração, a partir da pronunciada erosão das margens do Valo (TESSLER, 2001). Em agosto de 1978, o canal, com cerca de 250 m de largura e 7 m de profundidade, foi fechado pela construção de uma barragem até 1983, quando houve o seu rompimento (TESSLER e SOUZA, 1998). Após a abertura do canal cerca de 60% do fluxo fluvial foi direcionado para o Valo Grande e, conseqüentemente, para o Sistema lagunar, conduzindo a um drástico decréscimo na salinidade (MAHIQUES et al., 2009). Além de água doce, o rio Ribeira de Iguape, também descarrega no Sistema elevada carga de sedimentos finos em suspensão (TESSLER e SOUZA, 1998), enriquecidos com metais, em razão da intensa atividade de mineração na região até meados dos anos 90, que afetou a bacia do rio Ribeira, conforme histórico apresentado no Capítulo 1 deste trabalho. A abertura do canal do Valo Grande afetou as características físico-químicas e a deposição de sedimentos nessa região (MAHIQUES et al., 2013).

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Coleta e preparação das amostras

Foram utilizadas 64 amostras de sedimento superficial e 30 amostras de sedimento de 5 testemunhos, com profundidade entre 0 e 50 cm, todos coletados ao longo do Sistema Cananéia-Iguape. As amostras superficiais foram coletadas no início de março de 2011, com um amostrador do tipo *Van Veen*. Os testemunhos, CAN (02, 04, 05, 07 e 10), com comprimento entre 1,27 a 2,00 m, foram coletados em 2008 com um *Rossfelder VT-1 vibracorer*. Esses testemunhos são parte do projeto “*Registro geológico da atividade antrópica no Sistema estuarino-lagunar de Cananéia-Iguape*” (Processo FAPESP 06/04344-2). As localizações das estações superficiais e dos testemunhos estão representadas na Figura 2. As coordenadas e profundidades das amostras superficiais estão em Anexos e, a posição e o comprimento dos testemunhos, na Tabela 3. Em laboratório, as amostras foram liofilizadas, maceradas e acondicionadas em recipientes plásticos até a utilização. Os testemunhos foram seccionados continuamente a intervalos de 2 cm, com exceção de CAN 04 que foi seccionado a cada 1 cm.

Tabela 3. Posição e comprimento dos testemunhos

Testemunho	Latitude (S)	Longitude (W)	Comprimento (m)
CAN 02	24°42.477	47°32.787	1,44
CAN 04	24°43.418	47°33.858	1,50
CAN 05	24°45.245	47°37.370	2,00
CAN 07	24°48.895	47°41.612	1,27
CAN 10	24°53.330	47°48.700	1,53

Figura 2. Representação gráfica das estações amostrais superficiais e dos testemunhos ao longo do Sistema Cananéia-Iguape.

4.2 Análises químicas

4.2.1 Determinação do teor de Cu, Pb e Zn

Foram determinados o teor de Cu, Pb e Zn nas frações geoquímicas móveis ou disponíveis, bem como o teor pseudo-total desses elementos nas amostras de sedimento. Para a quantificação dos metais foi utilizada a técnica de espectrometria de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES).

4.2.1.1 Extração sequencial de metais

Para determinação do teor de Cu, Pb e Zn nas frações disponíveis foi utilizado procedimento de extração sequencial com base no protocolo desenvolvido e otimizado do Programa BCR. Abaixo segue a síntese do procedimento com base no método descrito em PUEYO et al. (2001).

- Etapa 1: solúvel em ácido (F1) – Para cada 0,5 g de sedimento, 20 mL de ácido acético $0,11 \text{ mol L}^{-1}$ foram adicionados. A suspensão foi agitada aproximadamente por 16 horas a temperatura ambiente e, posteriormente, centrifugada para separação do extrato e da fase sólida.
- Etapa 2: redutível (F2) – Para cada 0,5 g de amostra inicial, 20 mL de cloridrato de hidroxilamina $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ foram adicionados ao resíduo da etapa 1. A agitação e a separação ocorreram conforme descrito na etapa 1.
- Etapa 3: oxidável (F3) – Para cada 0,5 g de amostra inicial, 5 mL de peróxido de hidrogênio (30% v/v) foram adicionados ao resíduo da etapa 2. Inicialmente a extração ocorreu à temperatura ambiente e, em seguida, sob aquecimento, com incremento de outra porção de 5 mL de peróxido de hidrogênio. Após redução do volume e resfriamento da

suspensão, adicionou-se 25 mL de acetato de amônio $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 2). A agitação e a separação ocorreram conforme descrito na etapa 1.

As extrações foram realizadas em alíquotas de sedimento seco. Os resíduos foram lavados com água Milli-Q, sob agitação, antes da utilização nas etapas subsequentes. O extrato obtido em cada etapa foi armazenado, sob refrigeração, até o momento da análise. A Figura 3 apresenta o fluxograma do procedimento de extração sequencial descrito.

Figura 3. Fluxograma do esquema de extração sequencial de metais com base no protocolo desenvolvido e otimizado do Programa BCR.

4.2.1.2 Digestão Pseudo-total

a) Procedimento recomendado pela Norma ISO 11466

O teor parcial de Cu, Pb e Zn nas amostras foi extraído utilizando-se método de digestão com água régia com base no procedimento da Norma ISO 11466 (PUEYO et al., 2001). Em síntese, para 0,5 g de sedimento foram adicionados 5 mL de água régia (ácido clorídrico (37%) e ácido nítrico (65%) na proporção 3:1). A digestão ocorreu a frio por 16 h e, em seguida, a suspensão foi aquecida, em banho de água, por 2 h a 90°C. Após o resfriamento a suspensão foi filtrada, o extrato foi avolumado e armazenado sob refrigeração, até o momento da análise.

b) Procedimento recomendado pelo método SW 846 US EPA 3050B

O teor parcial de Cu, Pb e Zn também foi extraído utilizando-se procedimento de digestão ácida com base no método SW 846 US EPA 3050B (US EPA, 1996). Em síntese, 10 mL de HNO_3 (1:1) foram adicionados a 2 g de sedimento seco, ficando sob aquecimento a 95°C por 15 minutos. Em seguida, adicionou-se 5 mL de HNO_3 concentrado, prosseguindo com o aquecimento por mais 30 minutos. A operação foi repetida até a completa oxidação da amostra. Após o resfriamento da suspensão, adicionou-se 2 mL de água e 3 mL de H_2O_2 (30% v/v), sob aquecimento. O procedimento continuou com a adição de 1 mL de H_2O_2 (30% v/v), até a completa eliminação da matéria orgânica. Após essa etapa adicionou-se 10 mL de HCl concentrado e a suspensão foi mantida em aquecimento por 15 minutos. Após o resfriamento, a

suspensão foi filtrada e o extrato foi avolumado e armazenado sob refrigeração até o momento da análise.

4.2.1.3 ICP-OES

A técnica de espectrometria de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado foi utilizada para quantificação de Cu, Pb e Zn nas amostras de sedimentos. O equipamento utilizado foi um ICP-OES modelo MPX 710-ES da Varian. O ICP-OES é uma das principais técnicas instrumentais na análise de materiais por ser multielementar, rápido e com sensibilidade adequada para a maioria dos metais comumente determinados, permitindo a análise em torno de setenta diferentes elementos químicos em nível de traço (DYMOTT, 1995). As aplicações analíticas ocorrem com base na emissão espontânea de fótons de átomos gasosos e íons gerados de amostras, que excitados termicamente emitem radiação de um determinado comprimento de onda, produzindo espectros atômicos ou iônicos específicos (WROBEL et al., 2007). DYMOTT (1995) descreveu os seguintes componentes básicos do ICP-OES:

- Sistema de tratamento da amostra: converte a solução em um aerossol capaz de ser excitado pela fonte.
- Fonte de plasma: excita os átomos na amostra para produzir um espectro de emissão característico dos elementos.
- Espectrômetro: coleta opticamente radiações do plasma e separa as linhas espectrais produzidas por diferentes elementos.
- Detector e processador do sinal: converte a intensidade da radiação medida em cada comprimento de onda em um resultado digital.

A Tabela 4 apresenta os comprimentos de onda utilizados para leitura de Cu, Pb e Zn nas amostras de sedimento, bem como, os limites de quantificação (LQ) determinados para esses elementos.

Tabela 4. Comprimentos de onda e limites de quantificação

Elemento	Comprimento de Onda (nm)	LQ (mg kg ⁻¹)
Cu	327,395	0,64
Pb	283,305 e 220,353	1,90
Zn	213,857	1,40

Em relação ao Pb, testes com o material de referência CRM 701 do IRMM - *Institute for Reference Materials and Measurements* revelaram que o comprimento de onda 283,305 nm é o mais indicado na quantificação desse elemento em baixas concentrações. Portanto, na fração solúvel em ácido, cuja maior parte dos resultados de Pb foi inferior ao seu LQ, efetuou-se a leitura nas duas energias e optou-se pelos resultados obtidos com o comprimento de onda 283,305. Nas demais frações disponíveis e na digestão pseudo-total foi utilizado o comprimento de onda 220,353 nm. O material de referência CRM 701 foi o balizador para a escolha desses comprimentos de onda.

Para determinação dos LQ, inicialmente foram determinados os limites de detecção (LD) do Cu, Pb e Zn, considerando-se as definições do *Code of Federal Regulations* - CFR 40 (US CFR, 2011) e o fator de diluição do método. Os LD foram determinados por meio da análise de sete replicatas de soluções com concentrações conhecidas, preparadas a partir de soluções padrão. O desvio-padrão das sete medidas foi multiplicado pelo valor de t-Student para

um nível de confiança de 99%, resultando no LD. O LQ foi determinado considerando-se cinco vezes o LD.

O LD é definido como a concentração mínima de uma substância medida e declarada com 95% ou 99% de confiança de que a concentração do analito é maior que zero; o LQ é a menor concentração do analito que pode ser determinada com um nível aceitável de exatidão e precisão (INMETRO, 2007).

4.2.2 Carbono Orgânico Total (COT)

Para a determinação do COT foi utilizado o método modificado de WALKLEY-BLACK (GAUDETTE e FLIGHT, 1974), que se baseia na oxidação com dicromato de potássio ($K_2Cr_2O_7$) e ácido sulfúrico (H_2SO_4) concentrado. A quantidade de $K_2Cr_2O_7$ consumido na oxidação do carbono orgânico é determinada titulando-se o excesso de $K_2Cr_2O_7$ com sulfato ferroso amoniacal ($Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$). O resultado da análise é calculado pela Equação 1:

Equação 1:

$$\text{Carbono Orgânico (\%)} = 10 \times (1 - T/S) \times [1,0 N \times (0,003) \times (100/W)]$$

Onde:

10 = volume do $K_2Cr_2O_7$ (mL)

T = volume de $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ consumido na amostra (mL)

S = volume de $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ consumido no branco (mL)

1,0 N = normalidade do $K_2Cr_2O_7$

0,003 = 12/4000 = miliequivalente em peso de carbono

W = peso da amostra de sedimento (0,2 a 0,5 g)

4.2.3 Controle analítico dos resultados

A eficiência dos métodos de extração sequencial e digestão pseudo-total (ISO 11466) foram avaliadas utilizando-se o material de referência CRM 701 do IRMM - *Institute for Reference Materials and Measurements*, que possui valores certificados para as frações disponíveis e valores informativos para análise direta do material integral com água régia. Em cada etapa de extração, as recuperações do Cu, Pb e Zn foram calculadas, bem como, o desvio-padrão relativo (DPR) entre as concentrações medidas e os valores certificados/informativos (Tabela 5). O DPR ficou abaixo de 15% para todos os elementos estudados neste trabalho. Na fração solúvel em ácido (F1) as recuperações variaram de 85 a 93%, na redutível (F2) de 93 a 104%, na oxidável (F3) de 89 a 116% e na digestão pseudo-total de 93 a 98%. Os resultados estão próximos aos apresentados em outros trabalhos (PEREIRA et al., 2007; PASSOS et al., 2010) e refletem a eficiência dos métodos.

Tabela 5. Recuperação do material de referência CRM 701 (taxa de recuperação + DPR, $n=4$)

Elemento	F1 (%)	F2 (%)	F3 (%)	Pseudo-total (%)
Cu	85 ± 5	93 ± 9	116 ± 8	98 ± 1
Pb	93 ± 14	104 ± 8	110 ± 11	93 ± 2
Zn	92 ± 3	103 ± 9	89 ± 14	97 ± 1

O método para determinação de COT teve sua eficiência avaliada utilizando-se um padrão interno desenvolvido pelo Laboratório de Química Inorgânica Marinha (LaQIMar) do Instituto Oceanográfico da Universidade de São Paulo. Trata-se de uma amostra de sedimento marinho, cujo valor de COT

foi determinado a partir de testes ($n=21$) utilizando-se a técnica de Análise Elementar acoplada ao Espectrômetro de Massas de Razão Isotópica (EA-IRMS). Esse padrão interno foi submetido ao procedimento modificado de WALKLEY-BLACK (GAUDETTE e FLIGHT, 1974), aplicado neste estudo, e os resultados dos experimentos ($n=6$) mostraram a eficiência do método com uma recuperação de 116% e DPR de 1%.

4.3 Análise granulométrica

A análise granulométrica foi realizada no Laboratório de Sedimentologia do Instituto Oceanográfico da Universidade de São Paulo. A determinação do tamanho dos grãos foi feita por difração a laser em um equipamento Malvern 2000, com uso da técnica de espalhamento de luz laser de baixo ângulo. Foi utilizada a escala granulométrica de WENTWORTH (WENTWORTH, 1922) com os correspondentes valores de ϕ ($-\log_2(\text{mm})$). Os parâmetros estatísticos diâmetro médio e desvio padrão gráfico inclusivo foram determinados de acordo com FOLK e WARD (1957). O conteúdo de matéria orgânica e o carbonato biodetrítico foram previamente eliminados das amostras.

4.4 Análise química ambiental

O teor disponível de Cu, Pb e Zn nos sedimentos foi estimado somando-se o teor desses elementos nas três frações estabelecidas pelo método BCR (Σ F1 a F3), considerando-se que o metal associado a essas frações poderá ser remobilizado se houver alterações nas condições ambientais. Na composição do somatório, considerou-se apenas teor superior ao LQ determinado para

cada elemento (Tabela 4). Para avaliar o grau de contaminação das amostras, o teor disponível de Cu, Pb e Zn foi comparado aos valores estabelecidos para esses elementos em guia de qualidade de sedimento, bem como, a valores regionais e de *background*.

Neste trabalho, adotou-se como guia de qualidade de sedimento o *Canadian Sediment Quality Guidelines for the Protection of Aquatic Life* para sedimento marinho (CCME, 2001), que sugere dois limites com base nos efeitos dos elementos sobre a biota; o menor limite, ISQG (*Interim Sediment Quality Guidelines*) e, o maior limite, PEL (*Probable Effect Level*). Abaixo do ISQG, efeitos adversos raramente deverão ocorrer, enquanto acima do PEL, estes efeitos geralmente são esperados. A seguir estão relacionadas algumas informações referentes a obtenção desses valores descritas no *Protocol for the Derivation of Canadian Sediment Quality Guidelines for the Protection of Aquatic Life* (CCME, 1999):

- Guias de qualidade de sedimento para proteção da vida aquática são necessários para avaliar a significância toxicológica de produtos químicos associados aos sedimentos; as diretrizes são derivadas da informação toxicológica disponível referente aos efeitos biológicos causados por esses produtos sobre os organismos aquáticos.
- Para cada produto químico, um funcional nível de efeito limiar (TEL) é calculado como a média geométrica da fração inferior a 15% da concentração dos dados de efeito e da fração de 50% da concentração dos dados de não efeito. Todas as informações relevantes sobre o comportamento do produto químico nos sedimentos e as informações

toxicológicas disponíveis são avaliadas, a fim de recomendar o TEL como o ISQG.

- O peso da evidência dos dados toxicológicos compilados nas tabelas de orientação para cada substância química, deverá apoiar a hipótese de que o potencial para efeitos biológicos adversos de uma substância cresce com o aumento da concentração. Essa avaliação é facilitada pela derivação de um segundo valor de qualidade do sedimento, o PEL, que por sua vez é calculado como a média geométrica de 50% da concentração dos dados de efeito e 85% da concentração dos dados de não efeito.

Embora existam outros estudos relacionados a metais no Sistema Cananéia-Iguape, optou-se por utilizar o estudo de MAHIQUES et al. (2013) como referência regional, pois seus resultados permitiram estimar o teor de Cu, Pb e Zn na região em período que antecedeu a intensa atividade de mineração. Esse estudo determinou a entrada antrópica de metais na região nos últimos 150 anos, através da análise de quatro testemunhos longos. Dentre esses testemunhos, optou-se pelos resultados de CAN 05, que está localizado no canal Mar Pequeno, aproximadamente a 7,5 km da foz do canal do Valo Grande, sendo marcado por sedimentação lamosa com teor de silte + argila variando de 70 a 80% a partir da profundidade de 130 cm até o topo do testemunho. Com base nos dados de metais e na taxa de sedimentação do testemunho CAN 05 (MAHIQUES et al., 2013), foi estimado o teor de Cu, Pb e Zn em meados da década de 1920, época que antecedeu ao período de intensa de atividade de mineração. Como valor de *background* utilizou-se o teor de Cu, Pb e Zn na composição média dos folhelhos (TUREKIAN e

WEDEPOHL, 1961). Na Tabela 6 estão indicados os valores de Cu, Pb e Zn estabelecidos no guia de qualidade de sedimento, bem como, os teores regionais e de *background* desses elementos.

Tabela 6. Concentração de metais (mg kg^{-1}): valores Canadenses, regionais e composição média nos folhelhos

Metais	Sedimentos marinhos ^a		Valores regionais ^{b(*)}	Composição média nos folhelhos ^c (<i>background</i>)
	ISQG	PEL		
Cu	18,7	108	30,2	45
Pb	30,2	112	20,5	20
Zn	124	271	90,1	95

Fonte: ^a CCME (2001); ^b MAHIQUES et al., (2013); ^c TUREKIAN e WEDEPOHL (1961)

* Teores na região em meados da década de 1920, estimados com base nos dados de metais e na taxa de sedimentação do testemunho CAN 05

Em relação ao Cu, observou-se que o seu ISQG ($18,7 \text{ mg kg}^{-1}$), é inferior aos valores regional e de *background*. Em alguns casos, as diretrizes de orientação, baseadas toxicologicamente, podem ser menores do que as respectivas concentrações de ocorrência natural das substâncias em determinado local, por isso, a concentração de *background* regional nos sedimentos deve ser considerada (CCME, 1999).

Na análise química ambiental também aplicou-se o critério de avaliação de risco RAC (*Risk Assessment Codes*), ferramenta amplamente utilizada em análise de risco referente à remobilização de metais (e.g. JAIN, 2004; SINGH et al., 2005; GHREFAT e YUSUF, 2006; PASSOS et al., 2010; YAN et al.,

2010; ZAKIR e SHIKAZONO, 2011). Este critério de avaliação considera o percentual da fração de metais trocáveis e associados a carbonatos, visto que nessa fração os elementos estão fracamente ligados aos sedimentos e, portanto, apresentam maior risco de remobilização no sistema aquático (PASSOS et al., 2010). Neste estudo, em razão da aplicação do procedimento de extração sequencial com base no método BCR, o critério RAC foi aplicado utilizando-se o percentual do teor do elemento na fração solúvel em ácido (F1), em relação ao teor pseudo-total. De acordo com o RAC, se esse percentual for inferior a 1% não há risco para o sistema aquático; entre 1 e 10% apresenta baixo risco; entre 11 e 30% médio risco; entre 31 e 50% alto risco e se superior a 50%, altíssimo risco (PERIN et al., 1985 apud JAIN, 2004). Neste trabalho, as amostras com teor inferior ao LQ do elemento na F1 foram consideradas sem risco para o Sistema em razão da baixa concentração.

4.5 Análise estatística

O grau de associação entre as variáveis foi medido pelo coeficiente de correlação de Pearson (r). O valor de r varia entre -1 e 1, sendo o sinal a indicação da direção positiva ou negativa do relacionamento, e o valor, a sugestão de força da relação entre as variáveis (FIGUEIREDO FILHO e SILVA JÚNIOR, 2009). Para verificar a associação entre diversas variáveis aplicou-se matriz de correlação. Nos testes de hipóteses, o nível de significância (α) estabelecido foi 0,05, ou seja, um intervalo de confiança de 95%.

Além dos tratamentos estatísticos elementares, aplicou-se análise multivariada para auxiliar na interpretação das inter-relações entre as variáveis. No tratamento do conjunto de dados, adotou-se a análise de agrupamento

(Cluster, método hierárquico de agrupamento de Ward) entre teor disponível de Cu, Pb e Zn, resultados de granulometria e COT. Essa técnica agrupa os dados formando grupos homogêneos internamente e heterogêneos entre si (POSSOLI, 1984). Em razão de variáveis com diferentes unidades, os dados foram previamente padronizados.

4.6 Histórico da inserção antrópica de Cu, Pb e Zn no Sistema Cananéia-Iguape durante o período de atividades de mineração no Vale do Ribeira

O estudo foi desenvolvido determinando-se o teor disponível desses elementos nas amostras de sedimentos dos testemunhos (Figura 2) e a idade dessas amostras, calculadas através da Equação 2. Esses dados de geoquímica e de geocronologia permitiram avaliar a inserção de Cu, Pb, e Zn na região, durante o período de intensa mineração no Vale do Ribeira. Considerando-se que em sedimentos não poluídos os metais estão associados, principalmente, aos silicatos e minerais primários, formando espécies relativamente imóveis (RAURET, 1998), pode-se inferir que o teor disponível tem indicativo de origem antrópica.

Equação 2:

$$Idade = ano\ de\ coleta - (profundidade\ (cm) / taxa\ de\ sedimentação\ (cm\ a^{-1}))$$

As taxas de sedimentação (Tabela 7) foram determinadas por MAHIQUES et al. (2013) e FERREIRA (informação verbal)¹, por espectrometria gama ^{210}Pb , analisando seu fotopico de 47 KeV, com um detector de Ge hiperpuro (EG&G Ortec GMX 25190P).

Tabela 7. Taxa de sedimentação dos testemunhos

Testemunho	Taxa de sedimentação (cm a ⁻¹)
CAN 02	1,00 ± 0,06 ^a
CAN 04	0,72 ± 0,01 ^a
CAN 05	1,52 ± 0,11 ^a
CAN 07	0,67 ± 0,05 ^a
CAN 10	0,61 ± 0,07 ^b

Fonte: ^aMAHIQUES et al., 2013 ; ^bFERREIRA (informação verbal)¹

¹Informação fornecida por PAULO ALVES DE LIMA FERREIRA referente a estudos do Laboratório de Química Inorgânica Marinha (LaQIMar) do Instituto Oceanográfico da Universidade de São Paulo. Out. 2013.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Análise granulométrica

A variação granulométrica do sedimento é um parâmetro importante neste estudo, visto que o tamanho da partícula interfere no acúmulo de metais, conforme mencionado no Capítulo 1.

De acordo com os parâmetros estatísticos de FOLK e WARD (1957), o diâmetro médio (Figura 4) variou de 1,96 a 6,62 (ϕ) e o desvio padrão gráfico inclusivo de 0,43 a 2,34 (ϕ), com grau de seleção dos sedimentos na seguinte ordem: pobremente selecionado (47% das amostras) > muito pobremente selecionado (25% das amostras) > moderadamente selecionado (19% das amostras) > bem selecionado (9% das amostras). As classes texturais predominantes nos sedimentos foram areia fina e areia muito fina, abrangendo juntas, aproximadamente, 69% das amostras.

As Figuras 5 e 6 apresentam, respectivamente, o teor de areia, silte e argila, em %, nos sedimentos e a representação do teor de lama, em %, junto às estações amostrais ao longo do Sistema Cananéia-Iguape. Os dados granulométricos estão disponíveis em Anexos.

Figura 4. Diâmetro médio, em ϕ , das amostras de sedimento superficial coletadas ao longo do Sistema Cananéia-Iguape.

Figura 5. Areia, silte e argila, em %, nas amostras de sedimento superficial coletadas ao longo do Sistema Cananéia-Iguape.

Figura 6. Representação dos percentuais de lama junto às estações amostrais ao longo do Sistema Cananéia-Iguape.

A fim de visualizar e melhor analisar a distribuição dos resultados, a área de estudo foi dividida em três regiões, considerando-se a proximidade geográfica entre as estações amostrais e a formação de pequenos grupos constituídos, no máximo, por 25 estações. As regiões foram denominadas de Iguape-Valo Grande, Mar Pequeno e Mar de Cananéia, conforme indicação na Figura 7. A região Iguape-Valo Grande é composta por 25 estações amostrais, P1 a P25 (Figura 2), localizadas ao longo do canal do Valo Grande e nas proximidades da cidade de Iguape. Na região do Mar Pequeno há 22 estações,

P26 a P47 (Figura 2), distribuídas desde o início desse canal, até próximo à altura do rio Subaúna. A região do Mar de Cananéia é representada por 17 estações, P48 a P64 (Figura 2), localizadas no trecho que vai da altura do rio Subaúna até a Baía de Trapandé.

Na região Iguape-Valo Grande as amostras de sedimentos apresentaram, principalmente, areia muito fina e areia fina na sua composição. Em 56% das amostras dessa região os percentuais de lama não ultrapassaram 20%. Em apenas 24% das amostras os percentuais de lama foram superiores a 40%, atingindo o valor máximo de 74%. As estações com maiores percentuais estão localizadas próximo ao ponto de interligação entre o canal do Valo Grande e o rio Ribeira de Iguape, nas proximidades da cidade de Iguape e em direção à Barra de Icapara.

Na região do Mar Pequeno o principal componente dos sedimentos é areia muito fina, seguido de areia fina, silte grosso e médio. Em, aproximadamente, 41% das amostras dessa região os percentuais de lama ficaram acima de 40%, atingindo o valor máximo de 93%. As estações com percentuais de lama acima de 40% estão localizadas, principalmente, no início do canal e nas proximidades da Pedra do Tombo. Esses resultados mostraram coerência com o estudo de TESSLER e SOUZA (1998), que indicou a ocorrência de sedimentos muito finos e mal selecionados entre o rio Subaúna e a foz do Valo Grande, além do predomínio de argilas siltosas e siltes argilosos a partir da Pedra do Tombo em direção à cidade de Iguape.

Na região do Mar de Cananéia os sedimentos apresentaram areia fina como principal componente. Aproximadamente 53% das amostras dessa

região apresentaram percentuais de lama inferiores a 20%. Apenas em 35% das amostras os percentuais foram superiores a 40%, atingindo o valor máximo de 91%, em uma estação localizada nas proximidades da Ponta do Frade. Esses resultados também estão coerentes com as observações de TESSLER e SOUZA (1998), de que existe predomínio de sedimentos arenosos ao longo do canal Mar de Cananéia, com alterações em pequenas áreas, acentuando-se nas proximidades da cidade de Cananéia, onde há um afunilamento do canal e, principalmente, junto às ilhas do Boqueirão, na foz do córrego Jardim, onde regiões mais rasas causam circulação menos intensa. Ainda segundo esses autores, na Ponta do Frade, junto à margem da Ilha Comprida, fora do canal de circulação mais profundo, existe uma reentrância da margem do canal que possibilita a formação de uma zona de baixa energia, resultando na deposição de material muito fino.

Figura 7. Representação dos percentuais de lama, junto às estações amostrais, nas regiões Iguape-Valo Grande, Mar Pequeno e Mar de Cananéia.

5.2 Análise de Carbono Orgânico Total (COT)

O COT é um dos parâmetros físico-químicos dos sedimentos considerados na adsorção (NAJI, ISMAIL A. e ISMAIL A. R., 2010), indicando a

influência da matéria orgânica nesse processo. Portanto, trata-se de uma referência importante neste estudo e que contribuirá para melhor compreensão dos resultados de metais nos sedimentos. A Figura 8 mostra os resultados de COT (%) nas amostras de sedimentos superficiais ao longo do Sistema Cananéia-Iguape.

Figura 8. COT, em %, nas amostras de sedimento superficial coletadas ao longo do Sistema Cananéia-Iguape.

Os percentuais de COT variaram entre 0,26 a 3,40%. Esses resultados estão disponíveis em Anexos. A Figura 9 mostra, representativamente, os valores de COT (%) junto às estações amostrais ao longo do Sistema Cananéia-Iguape.

Figura 9. Representação dos percentuais de COT junto às estações amostrais ao longo do Sistema Cananéia-Iguape.

Analisando-se os percentuais de COT na área de estudo subdividida (Figura 10), observou-se que na região Iguape-Valo Grande 48% das amostras

apresentaram percentuais de COT inferiores a 1,0%. Apenas em 24% das amostras os percentuais foram superiores a 1,5%, atingindo no máximo 2,6%. As estações com maiores percentuais de COT estão localizadas próximo ao ponto de interligação entre o canal do Valo Grande e o rio Ribeira de Iguape, nas proximidades da cidade de Iguape e em direção à Barra de Icapara. É importante lembrar que nesses trechos também foram determinados os maiores percentuais de lama dessa região, conforme apresentado anteriormente.

Na região do Mar Pequeno apenas 18% das amostras apresentaram percentuais de COT inferiores a 1,0%; em 41% das amostras os valores foram superiores a 1,5%, atingindo até 3,4%. Os maiores percentuais de COT foram determinados, principalmente, no início desse canal, próximo à foz do canal do Valo Grande, e nas proximidades da Pedra do Tombo, assim como ocorreu com os maiores percentuais de lama dessa região.

Estudos realizados por BARCELLOS et al. (2009), também mostraram teores elevados de matéria orgânica em amostras do topo de testemunhos da região do Valo Grande e da Pedra do Tombo, considerando-se que o Valo Grande recebe grande quantidade de material sedimentar de origem terrígena, enquanto na região do tombo, as baixas condições hidrodinâmicas, induzidas pelo encontro de correntes de maré alta, resultam nas melhores condições para deposição de silte e argila dentro do Sistema Cananéia-Iguape.

Na região do Mar de Cananéia, aproximadamente, 53% das amostras apresentaram percentuais de COT inferiores a 1,0%. Em apenas, aproximadamente, 24% das amostras os percentuais foram superiores a 1,5%,

atingindo no máximo 2,7%. Os maiores percentuais de COT no canal do Mar de Cananéia estão concentrados em um pequeno trecho em direção à baía de Trapandé. Esse trecho também apresentou algumas estações com considerável percentual de lama.

Figura 10. Representação dos percentuais de COT, junto às estações amostrais, nas regiões Iguape-Valo Grande, Mar Pequeno e Mar de Cananéia.

5.3 Análise de Metais

5.3.1 Metais pseudo-totais

As amostras de sedimentos superficiais do Sistema Cananéia-Iguape foram submetidas ao procedimento de digestão pseudo-total com base no método recomendado pela Norma ISO 11466. Esses resultados foram utilizados na determinação do potencial de mobilidade dos metais e na aplicação do critério RAC. Considerando-se que o teor de Cu, Pb e Zn extraído do material de referência (CRM 701) com água régia trata-se de um valor informativo, as amostras também foram digeridas com base no procedimento US EPA 3050B para comparação dos resultados. As Figuras de 11 a 13 mostram o teor parcial de Cu, Pb e Zn obtidos nas duas metodologias. A ausência da indicação do teor do elemento significa que o valor determinado foi inferior ao seu LQ. De modo geral, observou-se que os teores parciais de Cu, Pb e Zn nas amostras apresentaram a mesma tendência em ambos os métodos. Entretanto, em geral, a água régia mostrou ação mais efetiva, principalmente, para Pb e Zn.

Utilizando-se o procedimento de digestão com base no método ISO 11466, verificou-se que o teor pseudo-total variou de 0,94 a 35,97 mg kg⁻¹ para o Cu, de 2,78 a 213,03 mg kg⁻¹ para o Pb e de 7,79 a 128,90 mg kg⁻¹ para o Zn. Os resultados de digestão pseudo-total desses elementos estão disponíveis em Anexos.

Figura 11. Teor parcial de Cu, em mg kg^{-1} , nas amostras superficiais ao longo do Sistema Cananéia-Iguape.

Figura 12. Teor parcial de Pb, em mg kg⁻¹, nas amostras superficiais ao longo do Sistema Cananéia-Iguape.

Figura 13. Teor parcial de Zn, em mg kg^{-1} , nas amostras superficiais ao longo do Sistema Cananéia-Iguape.

5.3.2 Extração Sequencial

O teor de Cu, Pb e Zn, associado às frações solúvel em ácido (F1), redutível (F2) e oxidável (F3), nos sedimentos superficiais do Sistema Cananéia-Iguape foi indicado, graficamente, nas Figuras de 14 a 16. Nas amostras em que não há indicação do teor do metal, em uma ou mais frações, significa que este foi inferior ao seu LQ. Os resultados de Cu, Pb e Zn nas três frações estão disponíveis em Anexos.

Na F1, Cu, Pb e Zn apresentaram, respectivamente, 45%, 63% e 11% das amostras com teor inferior ao seu LQ. Esses dados são importantes, principalmente, para Pb e Cu que detêm os maiores percentuais, visto que, dentre as três frações, F1 é considerada a mais lábil e, portanto, apresenta o maior potencial de mobilidade ou disponibilidade no ambiente. O teor máximo determinado nessa fração foi $4,11 \text{ mg kg}^{-1}$ para Cu; $9,00 \text{ mg kg}^{-1}$ para Pb e $30,82 \text{ mg kg}^{-1}$ para Zn. Os metais extraídos nessa fração são aqueles adsorvidos na superfície dos sedimentos por interação eletrostática relativamente fraca, metais que podem ser liberados por processos de troca iônica e, ainda, que podem ser co-precipitados com carbonatos; a remobilização desses elementos é controlada pela redução do pH e alterações na composição iônica (MARIN et al., 1997). Diversas investigações têm mostrado que o pH decresce durante a oxidação de sedimentos, sendo esse processo significativo na remobilização de metais (FÖRSTNER, 2004). A acidificação de um sistema sedimento/água inicia-se após a produção de íons de hidrogênio durante a oxidação, que pode ocorrer, por exemplo, durante a dragagem ou ressuspensão de material, principalmente de granulação fina,

contendo menos carbonato que o necessário para a neutralização de longo prazo (CALMANO e FÖRSTNER, 2004).

Na F2, Cu, Pb e Zn apresentaram, respectivamente, 23%, 3% e 6% das amostras com teor inferior ao seu LQ. O teor máximo determinado foi 8,15 mg kg⁻¹ para Cu; 165,51 mg kg⁻¹ para Pb e 32,81 mg kg⁻¹ para Zn. Nessa fração são extraídos os metais associados aos óxidos de Fe e Mn. Esses metais são instáveis sob condições redutoras e alterações no potencial redox (Eh) podem induzir a dissolução desses óxidos, liberando os metais traço adsorvidos (MARIN et al., 1997). O pH e o Eh são parâmetros significantes para mobilização e transformação de metais (CALMANO, HONG e FÖRSTNER, 1993; FÖRSTNER, 2004). Segundo TRIBOVILLARD et al. (2006), os metais traço adsorvidos em oxi-hidróxidos de Mn e Fe são exportados para o sedimento e depois liberados após a dissolução redutiva dos oxi-hidróxidos abaixo ou na interface água-sedimento, ficando disponíveis para novas reações; são influenciados por esses ciclos, principalmente, Ni, Cu, Zn, Co e Pb na forma de cátions (II), bem como, Mo, V e Cr nas respectivas espécies iônicas: MoO₄²⁻, VO²⁺ e Cr(OH)₂⁺. A proporção de metais pesados ligados aos óxidos de Fe e Mn é altamente variável e depende de mudanças ambientais como profundidade e reações redox com os sedimentos; o ciclo oxidação-redução varia sazonalmente, especialmente no verão, quando a concentração de oxigênio na interface água-sedimento, geralmente, diminui (ABD EL- AZIM e EL- MOSELHY, 2005). Correntes diárias de maré também causam mudanças periódicas no potencial redox dos sedimentos costeiros e estuarinos (CALMANO, HONG e FÖRSTNER, 1993).

Dentre os elementos estudados nesse trabalho, observou-se que em todas as amostras o Pb mostrou-se associado, principalmente, à F2, conforme pode ser visto claramente na Figura 15. Estudos realizados por CORSI (1999) na região do Vale do Ribeira (PR), indicaram que o transporte de Pb nos sedimentos de corrente dá-se, principalmente, associado aos óxidos e hidróxidos de Fe e Mn. Resultados de extrações sequenciais em sedimentos de corrente no Vale do Ribeira (SP) obtidos por RODRIGUES (2008) também destacaram a associação do Pb aos oxi-hidróxidos de Fe e Mn.

Na F3, Cu e Pb apresentaram, respectivamente, 19% e 34% do total de amostras com teor inferior ao seu LQ. O teor máximo determinado foi 15,86 mg kg⁻¹ para Cu; 17,06 mg kg⁻¹ para Pb e 27,01 mg kg⁻¹ para Zn. Os metais extraídos na F3 são aqueles associados à matéria orgânica e aos sulfetos. A degradação da matéria orgânica sob condições oxidantes pode levar a liberação de metais traço solúveis associados a esse componente, bem como, associados aos sulfetos (MARIN et al., 1997). Tais condições podem ocorrer se o sedimento for ressuspenso por dragagem, correntes, inundações e marés, entre outros, fazendo com que partículas do sedimento entrem em contacto com a água rica em oxigênio (MORILLO, USERO e GRACIA, 2004). Estudos realizados por KELDERMAN e OSMAN (2007) em sedimentos poluídos de um canal em Delft (Holanda) indicaram que crescentes potenciais redox parecem ter efeitos marcantes sobre as formas de ligação de Cu, Zn e Pb; geralmente ocorre a oxidação de sulfetos metálicos, liberando os metais, que em parte serão novamente adsorvidos, especialmente, em ligações com as frações mais lábeis. A salinidade também pode interferir na associação entre metais e matéria orgânica. PEREIRA (2009), em seu estudo de especiação química do

Cu em ambientes aquáticos, relatou que a concentração de ligantes naturais é reduzida com o aumento da salinidade, principalmente devido às macromoléculas orgânicas, tais como ácidos húmicos e fúlvicos, que tendem a flocular e precipitar com o aumento da força iônica da água.

Neste trabalho, observou-se que em, aproximadamente, 58% das amostras, o teor de Cu associado à F3 é maior do que nas demais frações. É sabido que o Cu pode facilmente formar complexos com a matéria orgânica, em razão da constante de estabilidade elevada dos compostos orgânicos de Cu (MORILLO, USERO e GRACIA, 2004). Além disso, sob condições anóxicas, compostos sólidos de metais pesados são geralmente estáveis, em particular as formas sulfídicas (CALMANO, HONG e FÖRSTNER, 1993).

Figura 14. Teor de Cu, em mg kg⁻¹, associado às frações disponíveis nas amostras de sedimento superficial ao longo do Sistema Cananéia-Iguape.

Figura 15. Teor de Pb, em mg kg⁻¹, associado às frações disponíveis nas amostras de sedimento superficial ao longo do Sistema Cananéia-Iguape.

Figura 16. Teor de Zn, em mg kg^{-1} , associado às frações disponíveis nas amostras de sedimento superficial ao longo do Sistema Cananéia-Iguape.

5.3.2.1 Somatório das frações (Σ F1 a F3)

Neste trabalho considerou-se como teor disponível de Cu, Pb e Zn o somatório dos teores das frações F1, F2 e F3, que também pode ser visualizado nas Figuras de 14 a 16. A ausência da indicação do teor disponível de Cu e Pb em algumas amostras foi em razão da concentração ter sido inferior aos seus LQ nas três frações; isso ocorreu em 17% das amostras para o Cu e, em 3%, para o Pb. O teor máximo disponível foi $24,33 \text{ mg kg}^{-1}$ para Cu, $191,58 \text{ mg kg}^{-1}$ para Pb e $83,52 \text{ mg kg}^{-1}$ para Zn. Os somatórios de todas as amostras estão disponíveis em Anexos. As Figuras de 17 a 19 mostram, representativamente, o teor disponível de Cu, Pb e Zn, em mg kg^{-1} , junto às estações amostrais ao longo do Sistema Cananéia-Iguape.

Figura 17. Teor disponível de Cu, em mg kg^{-1} , nas estações amostrais ao longo do Sistema Cananéia-Iguape.

Figura 18. Teor disponível de Pb, em mg kg⁻¹, nas estações amostrais ao longo do Sistema Cananéia-Iguape.

Figura 19. Teor disponível de Zn, em mg kg⁻¹, nas estações amostrais ao longo do Sistema Cananéia-Iguape.

A fim de facilitar a análise do teor disponível de Cu, Pb e Zn e das condições oceanográficas que, possivelmente, contribuíram para o acúmulo de metais ao longo do Sistema Cananéia-Iguape, a Figura 20 mostra a área de estudo subdividida nas regiões: Iguape-Valo Grande, Mar Pequeno e Mar de Cananéia. Em relação ao Cu, observou-se que dentre as três regiões, Mar Pequeno apresentou o conjunto de estações amostrais com maior teor disponível. Essas estações estão localizadas, principalmente, nas proximidades da Pedra do Tombo em direção à foz do Valo Grande, representadas graficamente na Figura 20, basicamente, pela concentração de 20 a 25 mg kg⁻¹. A amostra P45, apresentou o teor mais elevado, 24,33 mg kg⁻¹. Na região Iguape-Valo Grande, as mais elevadas concentrações foram determinadas nas estações amostrais P1 e P2 (Figura 2), próximas ao ponto de interligação entre o canal do Valo Grande e o rio Ribeira de Iguape. Nas proximidades da cidade de Iguape e em direção à Barra de Icapara, também foi observado ligeiro incremento no teor disponível de Cu. Na região do Mar de Cananéia encontra-se o conjunto de estações amostrais com menor teor disponível de Cu, como mostra a Figura 20.

O Pb apresentou comportamento similar ao Cu. O conjunto de amostras com maior teor disponível desse elemento está na região do Mar Pequeno, em estações localizadas no início do canal e, principalmente, na região da Pedra do Tombo, representadas graficamente na Figura 20, basicamente, pela concentração de 40 a 80 mg kg⁻¹. A amostra P46, apresentou o teor mais elevado, 82,18 mg kg⁻¹. Na região Iguape-Valo Grande as estações amostrais P1 e P2 (Figura 2), apresentaram elevado teor disponível de Pb, principalmente em P1 (191,58 mg kg⁻¹), caracterizando-se em

uma situação pontual. Nessa região observou-se também, incremento na concentração de Pb próximo à cidade de Iguape e em direção à Barra de Icapara. Na região do Mar de Cananéia está o conjunto de estações amostrais com menor teor disponível de Pb; contudo houve incremento na concentração desse elemento nas estações de P57 a P60 (Figura 2).

O Zn, por sua vez, também apresentou comportamento similar aos outros elementos. A região do Mar Pequeno comportou o conjunto de estações com maior teor disponível. Essas estações estão localizadas no início do canal e, principalmente, na região da Pedra do Tombo, representadas graficamente na Figura 20, basicamente, pela concentração de 50 a 70 mg kg⁻¹. A amostra P46, apresentou o teor mais elevado, 66,15 mg kg⁻¹. Na região Iguape-Valo Grande as estações amostrais P1 e P2 (Figura 2), apresentaram as mais elevadas concentrações de Zn, caracterizando uma situação pontual também para esse elemento. Nessa região também foi observado incremento na concentração de Zn próximo à cidade de Iguape e em direção à Barra de Icapara. Na região do Mar de Cananéia está o conjunto de amostras com menor teor disponível de Zn; contudo, como ocorreu para o Pb, houve incremento na concentração desse elemento nas estações amostrais de P57 a P60 e, ainda, na P63 (Figura 2).

O comportamento dos elementos estudados neste trabalho foi bastante similar e o conjunto de estações amostrais com teor disponível mais elevado está concentrado na região do Mar Pequeno, no início do canal e, principalmente, na região da Pedra do Tombo, que de acordo com TESSLER, SUGUIO e ROBILOTTA (1987), corresponde ao ponto de encontro de

correntes de marés de sentidos opostos, provenientes das barras de Icapara e de Cananéia. Esse fenômeno permite a deposição de finos, especificamente os sedimentos finos carregados em suspensão a partir do rio Ribeira de Iguape, através do Valo Grande (TESSLER e SOUZA, 1998), favorecendo o acúmulo de metais. Os dados de granulometria dessa região corroboram essa hipótese, visto que indicaram estações amostrais com percentuais de lama acima de 40% no início do canal e nas proximidades da Pedra do Tombo. A correlação entre a concentração de metais e o tamanho das partículas, também permite melhor compreensão da predominância de menor teor de Cu, Pb e Zn na maior parte das estações das regiões Iguape-Valo Grande e Mar de Cananéia, considerando-se que na maioria das estações os percentuais de lama não ultrapassaram 20%.

Figura 20. Teor disponível de Cu, Pb e Zn, em mg kg⁻¹, juntos às estações amostrais nas regiões Iguape-Valo Grande, Mar Pequeno e Mar de Cananéia.

5.4 Análise química ambiental

5.4.1 Grau de contaminação dos sedimentos

A fim de avaliar o grau de contaminação dos sedimentos, o teor disponível de Cu, Pb e Zn nas amostras foi comparado aos limites ISQG e PEL (CCME, 2001), a valores regionais considerando-se teores de base de testemunho (MAHIQUES et al., 2013) e, ainda, aos valores de *background* desses elementos com base na composição média dos folhelhos (TUREKIAN e WEDEPOHL, 1961), conforme explicações constantes no Capítulo 4. Esses valores, que a partir de agora serão tratados como valores de comparação, foram indicados na Tabela 6.

As Figuras de 21 a 23 mostram o cruzamento entre o teor disponível de Cu, Pb e Zn e seus respectivos valores de comparação. A ausência da indicação do teor em determinadas amostras significa que, nas três frações móveis, a concentração do elemento foi inferior ao seu LQ. Em relação ao Cu, na maioria das amostras (89%) o teor disponível foi inferior ao ISQG. Apenas na estação P1 (Figura 2), localizada próxima ao ponto de interligação entre o canal do Valo Grande e o rio Ribeira de Iguape, e em um reduzido grupo de estações próximas à região da Pedra do Tombo, P41 a P46 (Figura 2), o teor disponível desse elemento foi ligeiramente superior ao ISQG, porém bem inferior ao PEL. O teor máximo disponível de Cu, $24,33 \text{ mg kg}^{-1}$, foi inferior aos valores regional e de *background*.

Quanto ao Pb, aproximadamente um terço das estações amostrais apresentou teor disponível superior ao ISQG; a maioria dessas estações está

localizada no canal do Mar Pequeno. Apenas na estação P1 (Figura 2) o teor foi superior ao PEL, caracterizando uma situação pontual. Em aproximadamente 50% das estações o teor disponível de Pb foi superior aos valores regional e de *background*.

Em relação ao Zn, o teor máximo disponível nas estações amostrais, $83,52 \text{ mg kg}^{-1}$, foi inferior aos valores ISQG, regional e de *background*.

ISQG/PEL(CCME, 2001); Regional (MAHIQUES et al., 2013); *Background* (TUREKIAN e WEDEPOHL, 1961)

Figura 21. Teor disponível e valores de comparação do Cu, em mg kg^{-1} , em amostras superficiais ao longo do Sistema Cananéia-Iguape.

ISQG/PEL(CCME, 2001); Regional (MAHIQUES et al., 2013); *Background* (TUREKIAN e WEDEPOHL, 1961)

Figura 22. Teor disponível e valores de comparação do Pb, em mg kg⁻¹, em amostras superficiais ao longo do Sistema Cananéia-Iguape.

ISQG/PEL(CCME, 2001); Regional (MAHIQUES et al., 2013); *Background* (TUREKIAN e WEDEPOHL, 1961)

Figura 23. Teor disponível e valores de comparação do Zn, em mg kg⁻¹, em amostras superficiais ao longo do Sistema Cananéia-Iguape.

5.4.2 Análise do potencial de mobilidade

A análise do potencial de mobilidade permite estimar o percentual do metal nas frações móveis, em relação ao teor total. Para avaliar o potencial de mobilidade do Cu, Pb e Zn no Sistema Cananéia-Iguape, foram comparados o teor disponível (Σ F1 a F3) e o teor pseudo-total desses elementos nas estações amostrais. O teor pseudo-total foi obtido por digestão com base no método ISO 11466, conforme descrito no Capítulo 4. Na digestão pseudo-total os elementos associados às estruturas silicáticas, geralmente, não são dissolvidos. Portanto, é possível que o teor disponível de um elemento, estimado a partir do somatório dos teores das frações móveis, seja igual ou até superior ao seu teor parcial. Nestes casos, este trabalho considerou que 100% do metal presente no sedimento está associado às frações móveis. O conteúdo não extraído na digestão pseudo-total não é relevante em termos de disponibilidade ambiental, em razão da baixa probabilidade de remobilização.

Considerando-se o percentual médio de Cu, Pb e Zn em frações móveis, estima-se a seguinte ordem de mobilidade, do mais para o menos disponível: Pb (92%) > Zn (59%) > Cu (55%). A Figura 24 mostra os gráficos de potencial de mobilidade da área de estudo subdividida nas regiões Iguape-Valo Grande, Mar Pequeno e Mar de Cananéia, na qual é possível observar o elevado potencial de mobilidade do Pb, principalmente, na região do Mar Pequeno.

Figura 24. Potencial de mobilidade do Cu, Pb e Zn nas regiões Iguape-Valo Grande, Mar Pequeno e Mar de Cananéia.

5.4.3 Risk Assessment Code (RAC)

Para análise do risco ambiental foi utilizada a metodologia *Risk Assessment Code* (RAC), conforme descrito no Capítulo 4. Neste trabalho, o RAC foi determinado considerando-se o percentual do elemento na fração solúvel em ácido (F1), em relação ao seu teor pseudo-total (método ISO 11466). Se inferior a 1% não há risco para o sistema aquático; entre 1 e 10% apresenta baixo risco; entre 11 e 30% médio risco; entre 31 e 50% alto risco; superior a 50% altíssimo risco (PERIN et al., 1985 apud JAIN, 2004).

As Figuras de 25 a 27 mostram, graficamente, os resultados dessa análise nas regiões Iguape-Valo Grande, Mar Pequeno e Mar de Cananéia. Na região Iguape-Valo Grande o Cu apresentou predomínio de nenhum e médio risco de remobilização, o Pb, de nenhum risco e o Zn, de médio risco. Na região do Mar Pequeno o Cu apresentou predomínio de baixo e médio risco, o Pb, de nenhum e médio risco e o Zn, de médio risco. Observou-se que nessas duas regiões, de forma pontual, o Zn mostrou alto risco de remobilização em uma das estações. Na região do Mar de Cananéia o Cu apresentou nenhum risco de remobilização em todas as estações, o Pb mostrou predomínio de nenhum risco e o Zn, de baixo e médio risco. Em síntese, verificou-se que Cu, Pb e Zn apresentaram, respectivamente, risco médio de remobilização em, aproximadamente, 30%, 27% e 73% das estações amostrais do Sistema Cananéia-Iguape; o Zn também apresentou risco alto em 3% das estações, conforme mencionado acima.

Contudo, considerando-se que o RAC baseia-se no percentual do teor do metal presente na F1, é importante ressaltar que os valores máximos

determinados para Cu ($4,11 \text{ mg kg}^{-1}$), Pb ($9,00 \text{ mg kg}^{-1}$) e Zn ($30,82 \text{ mg kg}^{-1}$) nessa fração foram inferiores aos valores de comparação (CCME, 2001; MAHIQUES et al., 2013; TUREKIAN e WEDEPOHL, 1961), indicados na Tabela 6. Portanto, ainda que alterações ambientais no Sistema Cananéia-Iguape favorecessem a remobilização desses metais, em razão do baixo grau de contaminação química nessa fração, estima-se que a probabilidade de efeitos adversos à biota seria baixa.

A Figura 28 apresenta os resultados do *Risk Assessment Code* (RAC) para Cu, Pb e Zn em todo o Sistema Cananéia-Iguape.

Figura 25. Risk Assessment Code (RAC) para Cu, Pb e Zn na região Iguape-Valo Grande.

Figura 26. Risk Assessment Code (RAC) para Cu, Pb e Zn na região do Mar Pequeno.

Figura 27. Risk Assessment Code (RAC) para Cu, Pb e Zn na região do Mar de Cananéia.

Figura 28. Risk Assessment Code (RAC) para Cu, Pb e Zn no Sistema Cananéia-Iguape.

5.4.4 Comparação do teor disponível de Cu, Pb e Zn entre o Sistema Cananéia-Iguape e outras regiões afetadas por atividades de mineração

A fim de complementar a análise química ambiental, o teor disponível de metais no Sistema Cananéia-Iguape foi comparado ao determinado em outras localidades afetadas por atividades de exploração mineral. Essas regiões estão indicadas na Tabela 8. Foram selecionadas regiões expostas a despejos líquidos e sólidos contendo metais tóxicos oriundos de mineração, incluindo bacias de deposição de rejeitos, além de uma região que recebe efluentes de atividades de fundição de metais não ferrosos. Nesses estudos foram aplicadas metodologias de extração sequencial com base nos protocolos BCR e de TESSIER, para determinar o teor de Cu, Pb e Zn nas frações móveis. Para fins de comparação dos resultados, este trabalho considerou como teor disponível nessas regiões a soma do teor das frações móveis. Quando necessário, o teor dessas frações foi estimado a partir do seu percentual em relação à concentração total, conforme indicado na Tabela 8.

Em relação ao Cu e ao Zn, verificou-se que o teor disponível destes elementos no Sistema Cananéia-Iguape foi inferior ao estimado nas localidades comparadas (Tabela 8). Dentre as regiões selecionadas, o teor disponível médio de Cu no estuário Guadiana na Península Ibérica ($30,1 \text{ mg kg}^{-1}$), estimado a partir do estudo de DELGADO et al. (2011), é o valor que mais se aproxima ao do Sistema Cananéia-Iguape ($7,8 \text{ mg kg}^{-1}$), embora seja quase quatro vezes maior que este e, ainda, superior ao teor máximo desse elemento no Sistema ($24,3 \text{ mg kg}^{-1}$). A partir do estudo de WANG et al. (2010), estimou-

se o teor disponível médio de Cu (89 mg kg^{-1}) no testemunho HLD3, com localização mais próxima ao estuário Wuli na baía Jinzhou (China), verificando-se que este valor também foi superior ao teor disponível médio e máximo de Cu no Sistema Cananéia-Iguape.

Para o Zn, verificou-se que o teor médio disponível desse elemento no estuário Guadiana ($132,7 \text{ mg kg}^{-1}$), estimado a partir do estudo de DELGADO et al. (2011), também é o valor que mais se aproxima ao do Sistema Cananéia-Iguape ($29,1 \text{ mg kg}^{-1}$), ainda que quase cinco vezes maior que este, além de superior ao teor máximo disponível desse elemento no Sistema ($83,5 \text{ mg kg}^{-1}$).

Quanto ao Pb, dentre as regiões selecionadas, o teor disponível médio desse elemento no Sistema Cananéia-Iguape ($27,6 \text{ mg kg}^{-1}$), foi ligeiramente superior ao do estuário Guadiana ($24,1 \text{ mg kg}^{-1}$), estimado a partir do estudo de DELGADO et al. (2011). O teor disponível máximo de Pb ($191,6 \text{ mg kg}^{-1}$) no Sistema Cananéia-Iguape também excedeu o teor máximo do rio São Pedro em Sonora no México (54 mg kg^{-1}), estimado a partir do estudo de GÓMES-ÁLVAREZ et al. (2011). Na baía Jinzhou, o teor disponível médio de Pb no testemunho HLD3 ($192,4 \text{ mg kg}^{-1}$), estimado a partir do estudo de WANG et al. (2010), foi superior ao do Sistema Cananéia-Iguape.

A partir de estudos no rio São Pedro (México) (GÓMES-ÁLVAREZ et al., 2011), estuário Afon Goch (Reino Unido) (WHITELEY e PEARCE, 2003) e Zawar (Rajasthan-Índia) (ANJU e BANERJEE, 2010), foram estimados teor disponível de Cu e Zn altíssimo nessas duas primeiras localidades e, de Pb e Zn, em Zawar (Tabela 8), tornando inviável a comparação ao Sistema Cananéia-Iguape.

Tabela 8. Comparação do teor disponível de Cu, Pb e Zn entre o Sistema Cananéia-Iguape e outras regiões afetadas por atividades de exploração mineral e afins

Local	Descrição da região	Método de extração sequencial	Cu (mg kg ⁻¹) (Σ frações móveis)	Pb (mg kg ⁻¹) (Σ frações móveis)	Zn (mg kg ⁻¹) (Σ frações móveis)	Observações	Referência Bibliográfica
Sistema Cananéia-Iguape	Região estuarina-lagunar; sofreu inserção antrópica de metais, especialmente de Pb, devido às atividades de mineração industrial no Vale do Ribeira entre 1940 e 1995.	BCR	Média = 7,8 Máximo = 24,3	Média = 27,6 Máximo = 191,6	Média = 29,1 Máximo = 83,5	Resultados obtidos a partir de amostras superficiais (n=64) coletadas ao longo desse Sistema.	Este trabalho
Estuário Guadiana na Península Ibérica (SW)	Região afetada pela intensa extração de minerais da Faixa Piritosa Ibérica (IPB) na metade do século XIX; atualmente há poucas minas ativas e muitas fontes de drenagem ácida de mina que degradam a bacia do rio Guadiana.	BCR	30,1	24,1	132,7	O teor disponível médio foi estimado a partir do percentual de recuperação dos elementos nas frações móveis e da concentração total média, indicados no estudo.	DELGADO et al. (2011)
Rio São Pedro na região semiárida de Sonora (NE) - México	Recebe descargas ácidas de uma barragem de rejeitos de exploração mineral de Cu e efluentes da cidade de Cananea (Sonora); a mineração é a principal atividade econômica da região, com grandes mineradoras de Cu.	TESSIER	<i>Estação chuvosa</i>	<i>Estação chuvosa</i>	<i>Estação chuvosa</i>	O teor disponível máximo é uma estimativa a partir da soma do teor máximo do elemento em cada fração móvel (indicado nas colunas ao lado). <u>TESSIER</u> : F1 – trocável; F2 – carbonácea; F3 – redutível; F4 – oxidável.	GÓMES-ÁLVAREZ et al. (2011)
			461,7 Σ do teor máximo de F1 a F4 nas amostras (38,2; 78,5; 178; 167)	54 Σ do teor máximo de F1 a F4 nas amostras (54 na F3; demais frações < LD)	413,3 Σ do teor máximo de F1 a F4 nas amostras (6,73; 56,9; 267; 82,7)		

Continuação da Tabela 8

			<i>Estação seca</i>	<i>Estação seca</i>	<i>Estação seca</i>		
			3502	41,6	1067,4		
			Σ do teor máximo de F1 a F4 nas amostras (1620; 502; 330; 1050)	Σ do teor máximo de F1 a F4 nas amostras (9,85 na F1 e 31,7 na F3; F2 e F4 < LD)	Σ do teor máximo de F1 a F4 nas amostras (66,5; 327; 575; 98,9)		
Estuário Afon Goch, baía Dulas em Anglesey, North Wales – Reino Unido	Impactado por extração em grande escala de minério de Cu; recebe águas ricas em metais de mina abandonada em <i>Parys Mountain</i> .	TESSIER	980,9 (L2) a 1747,6 (L3)	ND	1073,4 (L2) a 2850,5 (L5)	O estudo utilizou amostras de nove testemunhos, identificadas pela sua profundidade, em cm (Och- 0 a 1; L1-1 a 6; L2- 6 a 11; L3-11 a 16; L4- 16 a 33; L5- 33 a 46). O teor disponível médio foi estimado a partir da soma do teor médio nas frações móveis das amostras (Σ F1 a F4).	WHITELEY e PEARCE (2003)
Baía Jinzhou na China (NO)	Afetada por atividades de fundição de Pb-Zn ao longo da margem sudoeste do rio Wuli; recebe águas residuais contendo metais tóxicos e resíduos sólidos desde 1937.	TESSIER	89 (HLD3)	192,4 (HLD3)	ND	Foram utilizados dados do testemunho HLD3 (localização mais próxima ao estuário Wuli). O teor médio disponível foi estimado a partir do percentual de recuperação das frações móveis (Σ F1 a F4) em relação à concentração total média, indicados no estudo.	WANG et al. (2010)
Zawar, comunidade de mineração de Pb-Zn, em Rajasthan – Índia	Bacias para deposição de rejeitos de mineração; <i>old tailing dam</i> - utilizada antes de 1980; <i>new tailing dam</i> – atual.	BCR	ND	<i>Old:</i> 1227,6 <i>New:</i> 933,4	<i>Old:</i> 3680,9 <i>New:</i> 1404,6	O teor médio disponível foi estimado a partir do percentual de recuperação das frações móveis em relação à concentração total média, indicados no estudo.	ANJU e BANERJEE (2010)

ND – não determinado

5.5 Análises estatísticas

5.5.1 Coeficiente de correlação de Pearson

O grau de associação entre as variáveis foi medido pelo coeficiente de correlação de Pearson (r).

5.5.1.1 Teor disponível (Σ F1 a F3) e parcial de Cu, Pb e Zn (método ISO 11466)

Observou-se forte correlação entre os teores disponível e parcial para os três elementos. O valor de r para o Cu, Pb e Zn foi, respectivamente, 0,86 ($p < 0,05$); 0,98 ($p < 0,05$) e 0,96 ($p < 0,05$). As Figuras de 29 a 31 apresentam os gráficos de dispersão do Cu, Pb e Zn, respectivamente.

Figura 29. Gráfico de dispersão entre teor disponível e teor parcial de Cu.

Figura 30. Gráfico de dispersão entre teor disponível e teor parcial de Pb.

Figura 31. Gráfico de dispersão entre teor disponível e teor parcial de Zn.

5.5.1.2 Teor parcial de Cu, Pb e Zn (métodos ISO 11466 e US EPA 3050B)

Para os três elementos observou-se forte correlação entre os resultados de teor parcial obtidos pelos métodos de digestão ISO 11466 e US EPA 3050B. O valor de r para o Cu, Pb e Zn foi, respectivamente, 0,90 ($p < 0,05$); 0,97 ($p < 0,05$) e 0,90 ($p < 0,05$). As Figuras de 32 a 34 apresentam os gráficos de dispersão do Cu, Pb e Zn, respectivamente.

Figura 32. Gráfico de dispersão do teor parcial de Cu obtido pelos métodos de digestão ISO 11466 e US EPA 3050B.

Figura 33. Gráfico de dispersão do teor parcial de Pb obtido pelos métodos de digestão ISO 11466 e US EPA 3050B.

Figura 34. Gráfico de dispersão do teor parcial de Zn obtido pelos métodos de digestão ISO 11466 e US EPA 3050B.

5.5.2 Matriz de correlação

A Tabela 9 apresenta a matriz de correlação entre o teor de Cu, Pb e Zn nas frações móveis (F1, F2 e F3), COT e lama. Observou-se que p foi inferior ao nível de significância (α) estabelecido (0,05), indicando correlação entre todos os dados. Os valores de p sugerem similaridade no comportamento dos metais e correlação positiva com os dados granulométricos e COT.

Entre os metais observou-se forte correlação, principalmente nas frações F2 e F3. Metais e sedimentos finos, em geral, apresentaram correlação moderada em todas as frações, também com melhores resultados em F2 e F3, possivelmente em razão do mecanismo de associação entre os metais e os componentes do sedimento nessas duas frações. É importante lembrar que em F1 os metais estão fracamente ligados ao sedimento e podem ser facilmente liberados em caso de alteração das condições ambientais.

A correlação entre os metais e COT variou de fraca a moderada, em geral, com melhores resultados na F3, provavelmente, devido à associação dos metais à matéria orgânica nessa fração. O coeficiente de correlação entre os resultados de COT e de sedimentos finos mostrou correlação positiva moderada.

Tabela 9. Matriz de correlação entre os resultados de metais, lama e COT das amostras superficiais do Sistema Cananéia-Iguape.

	F1_Cu	F2_Cu	F3_Cu	F1_Pb	F2_Pb	F3_Pb	F1_Zn	F2_Zn	F3_Zn	Lama	COT
F1_Cu		1,05E-15	2,37E-06	2,44E-08	3,20E-13	2,83E-09	1,32E-24	1,09E-11	3,30E-09	0,002612	0,013093
F2_Cu	0,80527		8,04E-21	1,68E-05	7,65E-15	3,69E-20	2,92E-18	1,58E-18	3,34E-25	1,73E-05	0,001971
F3_Cu	0,55114	0,87119		0,0016912	1,88E-10	1,37E-22	2,68E-09	1,51E-16	1,22E-29	5,66E-06	1,19E-05
F1_Pb	0,63	0,5099	0,38482		1,44E-07	1,24E-05	3,05E-11	3,33E-07	5,85E-05	0,001193	0,031306
F2_Pb	0,76022	0,7908	0,69493	0,60181		6,73E-24	4,60E-17	8,27E-18	6,45E-13	6,47E-05	0,002569
F3_Pb	0,66075	0,86424	0,888	0,5167	0,89891		2,63E-15	6,51E-25	3,79E-24	1,58E-06	1,94E-05
F1_Zn	0,90434	0,8419	0,66145	0,71554	0,82578	0,7987		1,81E-19	2,34E-13	8,24E-05	0,000521
F2_Zn	0,72643	0,84527	0,81826	0,58752	0,83602	0,9066	0,85654		1,20E-19	3,19E-08	1,96E-07
F3_Zn	0,65864	0,90868	0,93516	0,48052	0,75392	0,90086	0,76297	0,85859		2,76E-06	0,000171
Lama	0,3701	0,50929	0,53345	0,39617	0,47804	0,55894	0,47198	0,6259	0,5481		0,000171
COT	0,30862	0,37971	0,51754	0,26946	0,37067	0,50666	0,4216	0,59667	0,45301	0,45299	

p inferior a α

5.5.3 Análise de Agrupamento

Para a análise de agrupamento aplicou-se o método Cluster (método hierárquico de agrupamento de Ward), utilizando-se os dados padronizados do teor disponível de Cu, Pb e Zn, dos percentuais de lama e de COT. A Figura 35 apresenta o dendrograma obtido através do método aglomerativo, no qual as amostras dividem-se, basicamente, em três grupos, que foram identificados como A, B e C. Os grupos são diferenciados, principalmente, pelo teor de metal disponível, seguido da granulometria e COT.

Os grupos A e B apresentaram comportamento opostos quanto ao acúmulo de metais, presença de lama e COT. O grupo A é composto por um conjunto de amostras cuja concentração disponível variou de 1,1 a 5,4 mg kg⁻¹ para Cu, de 2,1 a 25,2 mg kg⁻¹ para Pb e de 2,2 a 24,9 mg kg⁻¹ para Zn; no grupo B a concentração variou de 10,0 a 24,3 mg kg⁻¹ para Cu, de 41,2 a 191,6 mg kg⁻¹ para Pb e de 43,6 a 83,5 mg kg⁻¹ para Zn. Esses valores mostraram que, em geral, o teor de metais é consideravelmente maior no grupo B. Quanto aos sedimentos finos e COT, esses dois grupos permaneceram com a mesma tendência apresentada pelos os metais; se comparados, os maiores percentuais estão no grupo B.

O grupo A é formado por estações amostrais das três regiões: Iguape-Valo Grande, Mar de Cananéia e Mar Pequeno. Entretanto, aproximadamente 84% das estações estão localizadas nas duas primeiras regiões. Conforme dados apresentados anteriormente, a região Iguape-Valo Grande mostrou predomínio de baixo teor disponível de Cu, Pb e Zn, com exceção da área de interligação entre o Canal do Valo Grande e o rio Ribeira de Iguape, bem como

nas imediações da cidade de Iguape e em direção à Barra de Icapara. Comportamento similar ao dos metais ocorreu com COT e sedimentos finos nessa região, onde há predomínio de areia fina e muito fina. Por sua vez, a região do Mar de Cananéia também apresentou predomínio de baixo teor disponível de metais, além de reduzidos percentuais de COT e sedimentos compostos, principalmente, por areia fina. A partir desses dados, considerou-se que a predominância de amostras dessas duas regiões no grupo A é coerente com as respectivas características desse grupo.

O grupo B, é constituído por estações amostrais que, de modo geral, apresentaram as mais elevadas concentrações de metais no Sistema Cananéia-Iguape. Uma característica importante nesse grupo é a sua formação apenas por amostras das regiões Iguape-Valo Grande e do Mar Pequeno, tendo sido excluída a região do Mar de Cananéia, onde as estações geralmente apresentaram baixo teor disponível de Cu, Pb e Zn. As características da região Iguape-Valo Grande foram apresentadas no grupo anterior; quanto às características do Mar Pequeno, que é responsável por 75% do total de estações que compõe o grupo B, trata-se da região que comporta o conjunto de estações amostrais com maior teor disponível de Cu, Pb e Zn, além do maior percentual médio de COT e lama. Conforme discutido anteriormente, o fenômeno conhecido como tombo das águas favorece a ocorrência de sedimentos finos nessa região, os quais costumam apresentar correlação positiva com COT e maior acúmulo de metais. Portanto, a predominância de amostras dessa região no grupo B também é coerente com as características desse grupo.

O grupo C, em geral, apresentou concentrações de Cu, Pb e Zn intermediárias entre os grupos A e B. Os teores variaram de 3,1 a 11,6 mg kg⁻¹ para Cu, de 4 a 44,8 mg kg⁻¹ para Pb e de 7,8 a 51,7 mg kg⁻¹ para Zn. Esse grupo é constituído por amostras das três regiões na seguinte proporção: Iguape-Valo Grande, 33%, Mar Pequeno, 38% e Mar de Cananéia, 29%. Diante dessas proporções e das características de cada região, apresentadas anteriormente, considerou-se que o grupo C ocupa uma posição intermediária entre os demais. Em relação aos sedimentos finos e, principalmente, em relação ao COT, verificou-se que no grupo C o percentual médio ficou próximo ao determinado no grupo B. Uma possível explicação seria a extensa área de manguezais da região, que favorece o acúmulo de matéria orgânica. De acordo com CUNHA-LIGNON (2001), os manguezais de Cananéia-Iguape dominam praticamente todas as margens do Sistema, compreendendo uma área de aproximadamente 72 km².

Figura 35. Dendrograma com os agrupamentos entre teor disponível de Cu, Pb e Zn, lama e COT em amostras superficiais do Sistema Cananéia-Iguape.

5.6 Histórico da inserção antrópica de Cu, Pb e Zn no Sistema Cananéia-Iguape durante o período de atividades de mineração no Vale do Ribeira

5.6.1 Extração sequencial: teor disponível de Cu, Pb e Zn

Amostras de cinco testemunhos (CAN 02, 04, 05, 07 e 10) coletados ao longo do Sistema Cananéia-Iguape (Figura 2, Tabela 3), foram submetidas ao procedimento de extração sequencial, conforme descrito no Capítulo 4. A partir do somatório do teor das frações móveis (Σ F1 a F3) estimou-se o teor disponível de metais nessas amostras de sedimento, assim como efetuado para as amostras de sedimento superficial. O teor de Cu, Pb e Zn em cada fração móvel, bem como, a estimativa do teor disponível desses elementos foram indicados nas Figuras de 36 a 38. A ausência da indicação do teor em uma ou mais frações significa que a concentração foi inferior ao LQ do elemento. Os resultados de Cu, Pb e Zn nessas amostras estão disponíveis em Anexos.

O Cu mostrou-se associado, principalmente, aos óxidos de Fe e Mn, à matéria orgânica e aos sulfetos. Nos testemunhos CAN 02, 04 e 07 verificou-se maior associação do elemento à F2, já em CAN 10, o Cu apresentou-se associado, principalmente, à F3. Em CAN 05 a preferência de associação se alterou com o aumento da profundidade; até 10 cm o Cu mostrou-se associado, principalmente, aos óxidos de Fe e Mn e, de 22 a 50 cm, à matéria orgânica e aos sulfetos. A associação do Cu à F1, considerada a fração mais lábil, não foi predominante em nenhum dos testemunhos. O teor máximo de Cu nas frações F1, F2 e F3 foi, respectivamente, 2,45 mg kg⁻¹ (CAN 04); 11,61 mg kg⁻¹

(CAN 04) e $10,85 \text{ mg kg}^{-1}$ (CAN 05). O teor máximo disponível de Cu foi $18,74 \text{ mg kg}^{-1}$ (CAN 05).

O Pb apresentou forte associação à F2 em todos os testemunhos, mostrando que esse elemento encontra-se, predominantemente, associado aos óxidos de Fe e Mn. A preferência de associação do Pb à F2 também foi observada nas amostras de sedimento superficial. O teor máximo de Pb nas frações F1, F2 e F3 foi, respectivamente, $21,21 \text{ mg kg}^{-1}$ (CAN 04); $152,25 \text{ mg kg}^{-1}$ (CAN 04) e $12,34 \text{ mg kg}^{-1}$ (CAN 05). O teor máximo disponível de Pb foi $177,55 \text{ mg kg}^{-1}$ (CAN 04).

Dentre os elementos estudados neste trabalho, o Zn foi o único que apresentou associação com as três frações em todas as amostras e, portanto, o elemento com maior ocorrência na F1. O teor máximo de Zn nas frações F1, F2 e F3 foi, respectivamente, $63,40 \text{ mg kg}^{-1}$ (CAN 04); $49,96 \text{ mg kg}^{-1}$ (CAN 04) e $14,99 \text{ mg kg}^{-1}$ (CAN 05). O teor máximo disponível de Zn foi $123,03 \text{ mg kg}^{-1}$ (CAN 04).

Figura 36. Teor de Cu, em mg kg^{-1} , associado às frações móveis nas amostras de sedimento dos testemunhos CAN 02, 04, 05, 07 e 10, coletados ao longo do Sistema Cananéia-Iguape.

Figura 37. Teor de Pb, em mg kg^{-1} , associado às frações móveis nas amostras de sedimento dos testemunhos CAN 02, 04, 05, 07 e 10, coletados ao longo do Sistema Cananéia-Iguape.

Figura 38. Teor de Zn, em mg kg^{-1} , associado às frações móveis nas amostras de sedimento dos testemunhos CAN 02, 04, 05, 07 e 10, coletados ao longo do Sistema Cananéia-Iguape.

5.6.2 Grau de contaminação dos sedimentos

A fim de avaliar o grau de contaminação das amostras dos testemunhos, os teores disponíveis de Cu, Pb e Zn também foram comparados aos valores ISQG e PEL (CCME, 2001), aos valores regionais (MAHIQUES et al., 2013) e aos valores de *background* (TUREKIAN e WEDEPOHL, 1961); todos indicados na Tabela 6. As Figuras de 39 a 41 mostram o cruzamento entre teor disponível e valores de comparação do Cu, Pb e Zn. A ausência da indicação do teor significa que as três frações foram inferiores ao LQ do elemento. Em relação ao Cu observou-se que o teor disponível nas amostras foi inferior aos valores de *background* e regional; apenas uma amostra do testemunho CAN 05 apresentou teor desse elemento no limite do ISQG.

Quanto ao Pb, apenas duas amostras, CAN 04 (39-40) e CAN 05 (22-24), apresentaram teor disponível superior ao PEL. Entretanto, na maioria das amostras dos testemunhos verificou-se teor disponível de Pb superior aos valores de comparação; em aproximadamente 73% das amostras o teor foi superior ao ISQG e, em 83%, superior ao valor regional e ao de *background*. O Zn apresentou teor disponível inferior ao ISQG em todas as amostras e, em apenas uma delas (CAN 04 (39-40)), o teor foi superior ao valor regional e ao de *background*.

De modo geral, os elementos mostraram comportamento similar ao observado nas amostras de sedimento superficial. O Cu e o Zn apresentaram teor disponível baixo em relação aos valores de comparação. Entretanto, o Pb continua sendo um elemento preocupante na região, com teor disponível

superior aos seus valores de comparação na maior parte das amostras dos testemunhos.

Os testemunhos CAN 02, 04 e 05 foram coletados, respectivamente, a uma distância de 2 km, 200 m e 7,5 km da foz do canal do Valo Grande. Além da proximidade geográfica com o referido canal, as características granulométricas desses testemunhos analisadas por MAHIQUES et al. (2013) e comentadas a seguir, evidenciaram condições satisfatórias para o acúmulo de metais, principalmente, em CAN 05:

- CAN 02, da sua base até 110 cm, apresenta teor de lama tão alto quanto 80% e, dessa profundidade até o topo do testemunho, há uma oscilação de valores variando de 20 a 60%.
- CAN04, da sua base até 40 cm apresenta um “engrossamento” ascendente em que o teor de silte + argila diminui de 70 a 20%, seguido de um “afinamento” ascendente em que os valores aumentam até 60%.
- CAN 05 apresenta a base composta essencialmente por sedimentos arenosos com teor de silte + argila não superior a 20%, porém de 130 cm até o topo é marcado por sedimentação lamosa com teor de silte + argila variando de 70 a 80%.

O acúmulo de sedimentos finos em CAN 05 pode ter sido favorecido pela sua localização, relativamente próxima à região de encontro das correntes de maré no canal do Mar Pequeno.

Dentre os testemunhos, CAN 07 apresentou um conjunto de amostras com menor teor disponível de Cu, Pb e Zn. Uma possível explicação seria a sua localização a 20 km da foz do canal do Valo Grande e a sua composição granulométrica. Segundo o estudo de MAHIQUES et al. (2013), CAN 07 é caracterizado pelo predomínio de areia na composição, com uma tendência geral de “afinamento” ascendente e dois picos com maior teor de silte + argila, um deles a 80 cm e, o outro, no topo do testemunho. Essas características mostraram-se coerentes com os resultados de metais obtidos neste trabalho para esse testemunho, como pode ser observado nos gráficos de CAN 07 (Figuras de 36 a 38).

Embora seja o testemunho mais distante da foz do canal do Valo Grande, CAN 10 mostrou a inserção antrópica de Pb. Esse cenário pode ter sido favorecido pela sua localização, próxima a região de um tombo das águas secundário. Evidências da possível existência de outro tombo das águas na região do Mar de Cubatão, ainda que com resposta menos efetiva quanto à detectada para o fenômeno do Mar Pequeno, foram relatadas em TESSLER e SOUZA (1998) e em referências ali citadas.

ISQG/PEL (CCME, 2001); Regional (MAHIQUES et al., 2013); *Background* (TUREKIAN e WEDEPOHL, 1961)

Figura 39. Teor disponível e valores de comparação do Cu, em mg kg⁻¹, em amostras de testemunhos coletados ao longo do Sistema Cananéia-Iguape.

ISQG/PEL (CCME, 2001); Regional (MAHIQUES et al., 2013); *Background* (TUREKIAN e WEDEPOHL, 1961)

Figura 40. Teor disponível e valores de comparação do Pb, em mg kg⁻¹, em amostras de testemunhos coletados ao longo do Sistema Cananéia-Iguape.

ISQG/PEL (CCME, 2001); Regional (MAHIQUES et al., 2013); *Background* (TUREKIAN e WEDEPOHL, 1961)

Figura 41. Teor disponível e valores de comparação do Zn, em mg kg⁻¹, em amostras de testemunhos coletados ao longo do Sistema Cananéia-Iguape.

5.6.3 Geocronologia da camada superior sedimentar dos testemunhos

Conforme explanação no Capítulo 4, utilizando-se as taxas de sedimentação dos testemunhos (Tabela 7), foram estimadas as idades das amostras da camada superior (0 a 50 cm). O período de deposição dessas amostras variou entre 1926 e 2008. As Figuras de 42 a 46 mostram o teor disponível de Cu, Pb e Zn nas amostras e suas respectivas idades.

Embora o Cu tenha apresentado baixo teor disponível em todas as amostras, em CAN 04 é possível observar um incremento na sua concentração no ano de 1953; o teor máximo disponível de Cu ($18,74 \text{ mg kg}^{-1}$) foi determinado em CAN 05 no ano de 1993. O Zn apresentou comportamento similar ao Cu; em CAN 04 houve um pico na concentração desse elemento ($123,03 \text{ mg kg}^{-1}$) em 1953, sendo este o teor máximo disponível de Zn.

O Pb, ao contrário do Cu e do Zn, durante o período de atividades de mineração industrial, apresentou teor disponível superior aos seus valores de comparação na maioria das amostras. Entretanto, pode-se destacar o incremento na concentração desse elemento nos testemunhos CAN 02 em 1970 e, em CAN 10, em 1958. Além disso, em CAN 04 e 05 existe um pico no teor disponível de Pb em 1953 ($177,55 \text{ mg kg}^{-1}$) e em 1993 ($115,53 \text{ mg kg}^{-1}$), respectivamente. Conforme mencionado acima, em 1953 também foram observados incrementos na concentração do Cu e do Zn e, em 1993, foi determinado o teor máximo de Cu.

Verificou-se também, que nas amostras com período de deposição estimado em 2006 (CAN 05) e em 2008 (CAN 02, 04, 07 e 10), após a

decorrência de mais de uma década do encerramento das atividades da mineradora Plumbum, o teor disponível de Pb foi, quase sempre, superior aos seus valores de comparação. Uma possível explicação seria os resíduos do beneficiamento de Pb depositados no solo, que foram removidos apenas em 2007 (GUIMARÃES e SÍGOLO, 2008), além das instalações e das minas abandonadas por muitos anos (PARANÁ, 2008), conforme histórico apresentado no Capítulo 1. Essa situação foi observada até mesmo no testemunho CAN 07, que apresentou o conjunto de amostras com menor teor disponível de metais (Figura 45). Entretanto, conforme visto anteriormente, durante a análise da composição granulométrica, MAHIQUES et al. (2013) observaram um pico com maior teor de silte + argila (em torno de 40%) no topo desse testemunho, fato que pode ter favorecido o acúmulo dos metais.

Em relação ao Pb, foi possível reconhecer a inserção antrópica nos testemunhos, considerando que o teor desse elemento na maioria das amostras foi superior aos seus valores de comparação e que a deposição destas contempla o período de intensa atividade de mineração industrial, indicada como a única fonte desse metal na região.

Figura 42. Idade (ano) e teor disponível de Cu, Pb e Zn, em mg kg^{-1} , das amostras do testemunho CAN 02.

Figura 43. Idade (ano) e teor disponível de Cu, Pb e Zn, em mg kg^{-1} , das amostras do testemunho CAN 04.

Figura 44. Idade (ano) e teor disponível de Cu, Pb e Zn, em mg kg^{-1} , das amostras do testemunho CAN 05.

Figura 45. Idade (ano) e teor disponível de Cu, Pb e Zn, em mg kg^{-1} , das amostras do testemunho CAN 07.

Figura 46. Idade (ano) e teor disponível de Cu, Pb e Zn, em mg kg^{-1} , das amostras do testemunho CAN 10.

6. CONCLUSÕES

Os resultados de extração sequencial em amostras de sedimento superficial mostraram que o teor disponível (Σ F1 a F3) de Cu no Sistema Cananéia-Iguape foi inferior aos valores de *background* e regional, em todas as estações amostrais, bem como, ao limite ISQG na sua maioria. O Zn apresentou teor disponível inferior aos valores de comparação em todas as estações. Ao contrário desses elementos, o teor disponível de Pb foi superior ao ISQG em, aproximadamente, 33% das estações, e aos valores de *background* e regional em, aproximadamente, 50% destas. O Pb encontra-se associado principalmente à fração redutível (F2), na qual o elemento está ligado aos óxidos de Fe e Mn. Entretanto, esse metal poderá ser remobilizado em condições redutoras e alterações no potencial redox (Eh), que conduzam à dissolução desses óxidos. Estima-se que em caso de remobilização do Cu e do Zn, esses elementos, possivelmente, não representariam perigo às comunidades aquáticas, devido à baixa concentração nas frações móveis. Entretanto, o teor disponível de Pb em parte das estações amostrais, sugere atenção quanto à sua biodisponibilidade, considerando-se importante o seu monitoramento no Sistema Cananéia-Iguape.

A região desse Sistema que comporta o conjunto de estações amostrais com maior teor disponível de metais é o canal do Mar Pequeno, principalmente, nas proximidades da Pedra do Tombo. Esse fato, provavelmente, ocorre devido ao fenômeno tombo das águas, provocado pelo encontro de ondas de maré, que favorece a deposição de sedimentos finos, oriundos do rio Ribeira de Iguape através do canal do Valo Grande.

Analisando-se os percentuais médios de Cu, Pb e Zn em frações móveis, em relação ao teor pseudo-total, considera-se a seguinte ordem de mobilidade desses elementos, do mais para o menos disponível: $Pb > Zn > Cu$. Os resultados do RAC, com base no percentual de metal associado à fração solúvel em ácido (F1), mostraram que Cu, Pb e Zn apresentaram risco médio de remobilização em, respectivamente, 30%, 27% e 73% das estações amostrais do Sistema Cananéia-Iguape; o Zn foi o único elemento que apresentou risco alto, porém, em apenas 3% das estações. É importante ressaltar que o teor máximo determinado para esses elementos na F1, principalmente para o Zn ($30,82 \text{ mg kg}^{-1}$), foi inferior aos seus respectivos valores de comparação e, portanto, ainda que remobilizados, estima-se baixa probabilidade de efeitos adversos à biota.

A análise estatística mostrou correlação positiva entre o acúmulo de metais, composição granulométrica e percentual de COT nas amostras de sedimento superficial. O método de agrupamento basicamente separou as amostras em três grupos, diferenciando-os, principalmente, pelo teor de metal disponível. As características de cada grupo foram coerentes com as das regiões de origem das estações amostrais (Iguape-Valo Grande, Mar Pequeno e Mar de Cananéia), considerando suas devidas proporções na formação do conjunto.

Comparando-se o teor disponível médio de Cu, Pb e Zn no Sistema Cananéia-Iguape ao estimado em outras regiões impactadas por atividades de exploração mineral e afins, verificou-se que Cu e Zn estão em menor concentração no Sistema, enquanto o teor médio de Pb ficou próximo ao

estimado para o estuário Guadiana na Península Ibérica e inferior ao teor médio de outras localidades.

Os resultados de extração sequencial de Cu, Pb e Zn nas amostras de sedimentos dos testemunhos também mostraram a forte associação do Pb aos óxidos de Fe e Mn. Os elementos apresentaram comportamento similar ao observado nas amostras de sedimento superficial; Cu e Zn com baixo teor disponível em relação aos valores de comparação, e o Pb, com teor superior a esses valores na maioria das amostras. A partir dos dados de geoquímica e de geocronologia desses testemunhos, foi possível reconhecer a inserção antrópica de Pb no Sistema Cananéia-Iguape durante o período de atividades de mineração, considerada como única fonte desse metal na região.

Existem diversos estudos relacionados à contaminação de metais no Sistema Cananéia-Iguape. Contudo, as informações, geralmente, estão baseadas em resultados de metais totais ou parciais. Este trabalho apresentou o estudo da disponibilidade de Cu, Pb e Zn, fornecendo informações importantes sobre o comportamento e a mobilidade desses elementos na região. Esses dados serão contribuições relevantes para outros estudos ambientais nessa localidade.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABD EL-AZIM, H.; EL-MOSELHY, KH. M. 2005. Determination and partitioning of metals in sediments along the Suez Canal by sequential extraction. J. Marine Syst., v.56, p. 363-374.

ABOLLINO, O.; MALANDRINO, M.; GIACOMINO, A.; MENTASTI, E. 2011. The role of chemometrics in single and sequential extraction assays: A review Part I. Extraction procedures, uni- and bivariate techniques and multivariate variable reduction techniques for pattern recognition. Anal. Chim. Acta, v.688, p.104-121.

ANJOS, J. A. S. A. 2003. Avaliação da eficiência de uma zona alagadiça (*wetland*) no controle da poluição por metais: O caso da Plumbum em Santo Amaro da Purificação/BA. Tese de Doutorado. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, Departamento de Engenharia de Minas e de Petróleo, 328 p.

ANJU, M.; BANERJEE, D. K. 2010. Comparison of two sequential extraction procedures for heavy metal partitioning in mine tailings. Chemosphere, v.78, p. 1393-1402.

ARAIN, M. B.; KAZI, T. G.; JAMALI, M. K.; BAIG, J. A.; AFRIDI, H. I.; JALBANI, N.; SARFRAZ, R. A. 2009. Comparison of Different Extraction Approaches for Heavy Metal Partitioning in Sediment Samples. Pedosphere, v.19 (4), p.476-485.

BAIRD, C. 2002. Química Ambiental; trad. Maria Angeles Lobo Recio e Luiz Carlos Marques Carrera. 2ª edição. Porto Alegre: Bookman. 622 p.

BARCELLOS, R. L.; BERBEL, G. B. B.; BRAGA, E. S.; FURTADO, V. V. 2005. Distribuição e características do fósforo sedimentar no Sistema Estuarino Lagunar de Cananéia-Iguape, estado de São Paulo, Brasil. Geochim. Brasil, v.19 (1), p. 22-36.

BARCELLOS, L. R.; CAMARGO, P. B.; GALVÃO, A.; WEBER, R. R. 2009. Sedimentary organic matter in cores of the Cananéia-Iguape Lagoonal-Estuarine System, São Paulo State, Brazil. J. Coastal Res., SI 56, p.1335-1339.

BÁSCONES, I. S. 2003. Determinación de metales pesados en suelos de Medina del Campo (Valladolid): contenidos extraíbeles, niveles fondo y de referencia. Tese de Doutorado da Universidad de Valladolid (Espanha), Facultad de Ciencias, Departamento de Química Analítica, 275 p.

BÉRGAMO, A. L. 2000. Características da hidrografia, circulação e transporte de sal: Barra de Cananéia, sul do mar de Cananéia e Baía do Trapandé. Dissertação de Mestrado. Universidade de São Paulo, Instituto Oceanográfico, 254 p.

BERNARDES, M. E. C.; MIRANDA, L. B. 2001. Circulação estacionária e estratificação de sal em canais estuarinos: simulação com modelos analíticos. Rev. bras. Oceanogr., v.49 (1/2), p.115-132.

BOURGOIN, B. P.; RISK, M. J.; AITKEN, A. E. 1991. Factors controlling lead availability to the deposit-feeding bivalve *Macoma balthica* in sulphide-rich oxic sediments. *Estuar. Coast. Shelf S.*, v.32, p.625-63

BRADL, H. B. 2005. Sources and Origins of Heavy Metals. **In:**_____ (ed.) Heavy metals in the environment. ELSEVIER Academic Press, v.6, p.1-27.

CALMANO, W.; FÖRSTNER, U. 1983. Chemical extraction of heavy metals in polluted river sediments in central Europe. *Sci. Total Environ.*, v.28, p.77-90.

CALMANO, W.; HONG, J.; FÖRSTNER, U. 1993. Binding and mobilization of heavy metals in contaminated sediments affected by pH and redox potential. *Wat. Sci. Tech*, v. 28, n. 8-9, p. 223-235.

CALMANO, W.; AHLF, W.; FÖRSTNER, U. 1996. Sediment quality assessment: chemical and biological approaches. **In:** CALMANO, W.; FÖRSTNER, U. (eds.). *Sediments and toxic substances*. Berlin, New York: Springer, p. 1-35.

CALMANO, W.; FÖRSTNER, U. 2004. Dredged material. **In:** Twardowska, I.; Allen, H.E.; Kettrup, A.A.F.; Lacy, W.J. (eds). *Solid Waste: Assessment, monitoring and remediation*. ELSEVIER B.V., p. 297-318.

CCME - CANADIAN COUNCIL OF MINISTERS OF THE ENVIRONMENT. 1999. Canadian sediment quality guidelines for the protection of aquatic life: Protocol for the Derivation of Canadian Sediment Quality Guidelines for the Protection of Aquatic Life (Canadian Council of Ministers of the Environment 1995 - CCME EPC-98E), 35 p.

CCME - CANADIAN COUNCIL OF MINISTERS OF THE ENVIRONMENT. 2001. Canadian sediment quality guidelines for the protection of aquatic life: Summary tables. Updated. In: Canadian environmental quality guidelines, 1999, Canadian Council of Ministers of the Environment. Winnipeg.

CETESB - COMPANHIA DE TECNOLOGIA E SANEAMENTO AMBIENTAL. 2001. Qualidade das águas interiores do estado de São Paulo (2000). *Série Relatórios*, 227 p. Disponível em: < <http://www.cetesb.sp.gov.br/tecnologia-ambiental/laboratorios/61-publicacoes-e-relatorios---relatorios-de-qualidade>>. Acesso em: 10/11/2012.

CETESB - COMPANHIA DE TECNOLOGIA E SANEAMENTO AMBIENTAL. 2002. Qualidade das águas interiores do estado de São Paulo (2001). *Série Relatórios*. 240 p. Disponível em: < <http://www.cetesb.sp.gov.br/tecnologia-ambiental/laboratorios/61-publicacoes-e-relatorios---relatorios-de-qualidade>>. Acesso em: 10/11/2012.

CETESB - COMPANHIA DE TECNOLOGIA E SANEAMENTO AMBIENTAL. 2008. Qualidade das águas interiores do estado de São Paulo (2007). *Série Relatórios*. 540 p. Disponível em: < <http://www.cetesb.sp.gov.br/tecnologia-ambiental/laboratorios/61-publicacoes-e-relatorios---relatorios-de-qualidade>>. Acesso em: 10/11/2012.

CETESB - COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO. 2012. Qualidade das águas superficiais no estado de São Paulo 2011. *Série Relatórios*. 342 p. Disponível em: < <http://www.cetesb.sp.gov.br/agua/aguas-superficiais/35-publicacoes-/-relatorios>>. Acesso em: 05/01/2014.

CETESB - COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO. 2013. Qualidade das águas superficiais no estado de São Paulo 2012. *Série Relatórios*. 354 p. Disponível em: < <http://www.cetesb.sp.gov.br/agua/aguas-superficiais/35-publicacoes/-relatorios>>. Acesso em: 05/01/2014.

CORSI, A. C. 1999. Estudo da dispersão de metais pesados em água e sedimentos de corrente a partir de mineralizações de chumbo – zinco – prata: O exemplo das jazidas de Canoas, Perau e Barrinha (Vale do Ribeira – PR). Dissertação de Mestrado. Universidade Estadual Paulista (Campus Rio Claro), Instituto de Geociências e Ciências Exatas, 139 p.

COTTA, J. A. O.; REZENDE, M. O. O.; PIOVANI, M. R. 2006. Avaliação do teor de metais em sedimento do Rio Betari no parque estadual turístico do Alto Ribeira - Petar, São Paulo, Brasil. *Quim. Nova*, v.29, n.1, p. 40-45.

CUNHA-LIGNON, M. 2001. Dinâmica do Manguezal no Sistema de Cananéia-Iguape, estado de São Paulo – Brasil. Dissertação de Mestrado. Universidade de São Paulo, Instituto Oceanográfico, 72 p.

CUONG, D. T.; OBBARD, J. P. 2006. Metal speciation in coastal marine sediments from Singapore using a modified BCR-sequential extraction procedure. *Appl. Geochem.*, v.21, p.1335-1346.

DAVUTLUOGLU, O. I.; SECKIN, G.; ERSU, C. B.; YILMAZ, T.; SARI, B. 2011. Heavy metal content and distribution in surface sediments of the Seyhan River, Turkey. *J. Environ. Manage.*, v.92, p.2250-2259.

DELGADO, J.; BARBA-BRIOSO, C.; NIETO, J. M.; BOSKI, T. 2011. Speciation and ecological risk of toxic elements in estuarine sediments affected by multiple anthropogenic contributions (Guadiana saltmarshes, SW Iberian Peninsula): I. Surficial sediments. *Sci. Total Environ.*, v.409, p. 3666–3679.

DI GIULIO, G. M, PEREIRA, N. M., FIGUEIREDO, B. R. 2008. O papel da mídia na construção social do risco: o caso Adrianópolis, no Vale do Ribeira. *Hist. Cienc. Saúde-Man.*, v.15, n.2, p. 293-311.

DYMOTT, T. C. 1995. Application of ICP-OES techniques in environmental QC. **In:** SUBRAMANIAN, G. Quality assurance in environmental monitoring. Federal Republic of Germany: VCH, p. 95-132.

FIGUEIREDO, B. R.; CAPITANI, E. M.; GITAHY, L. M. C. 2004. Exposição humana à contaminação por chumbo e arsênio no Vale do Ribeira (SP-PR). **In:** Segundo Encontro da ANPPAS, Indaiatuba.

FIGUEIREDO FILHO, D. B.; SILVA JÚNIOR, J. A. 2009. Desvendando os mistérios do coeficiente de correlação de Pearson (r). *Revista Política Hoje*, v.18, n. 1, p. 115-146.

FOLK, R. L.; WARD, W. C. 1957. Brazos river bar: A study in the significance of grain size parameters. *J. Sediment Petrol.* v. 27, n. 1, p. 3-26.

FÖRSTNER, U. 1979. Sources and sediment associations of heavy metals in polluted coastal regions. **In:** L.H. Ahrens (ed.) *Origin and distribution of the elements. Physics and Chemistry of the Earth*, Pergamon Press: Oxford, v.11, p. 849-866.

FÖRSTNER, U. 1981. Metal transfer between solid and aqueous phases. **In:** FÖRSTNER, U.; WITTMANN, G.T. Metal pollution in the aquatic environment. Berlin: Springer - Verlag, p. 197-270.

FÖRSTNER, U. 2004. Traceability of sediment analysis. TrAC – Trend. Anal. Chem., v. 23, n.3, p. 217-236.

FROELICH, P. N.; KLINKHAMME, G. P.; BENDER, M. L.; LUEDTK, N. A.; HEATH, G. R.; CULLEN, D.; DAUPHIN, P. 1979. Early oxidation of organic matter in pelagic sediments of the eastern equatorial Atlantic: suboxic diagenesis. Geochim. Cosmochim. Ac., v.43, p. 1075-1090.

GARRISON, T. 2010. Fundamentos de oceanografia. Trad. da 4ª edição norte-americana. 4ª edição. São Paulo: Cengage Learning, 426 p.

GAUDETTE, H. E; FLIGHT, W. R. 1974. An inexpensive titration method for the determination of organic carbon in recent sediments. J. Sediment. Petrol., v.44, n.1, p. 249-253.

GEOBRÁS. 1966. Complexo Valo Grande, Mar Pequeno e Rio Ribeira de Iguape. Relatório Técnico. DAEE: São Paulo, v.1.

GHREFAT, H; YUSUF, N. 2006. Assessing Mn, Fe, Cu, Zn, and Cd pollution in bottom sediments of Wadi Al-Arab Dam, Jordan. Chemosphere, v. 65, p. 2114-2121.

GLEYZES, C.; TELLIER, S.; ASTRUC, M. 2002. Fractionation studies of trace elements in contaminated soils and sediments: a review of sequential extraction procedures. Trend. Anal. Chem., v. 21, n. 6+7, p. 451-467.

GÓMEZ-ÁLVAREZ, A.; VALENZUELA-GARCÍA, J. L.; MEZA-FIGUEROA, D.; LA O-VILLANUEVA, M.; RAMÍREZ-HERNÁNDEZ, J.; ALMENDARIZ-TAPIA, J.; PÉREZ-SEGURA, E. 2011. Impact of mining activities on sediments in a semi-arid environment: San Pedro River, Sonora, Mexico. *Appl. Geochem.*, v.26, p. 2101-2112.

GONZÁLEZ, G. P. 2005. Disponibilidad de metales tóxicos en sitios contaminado: Aplicaciones y limitaciones de la fraccionación en la determinación de gradientes de polución. Tese de Doutorado. Universitat Autònoma de Barcelona (Espanha), Departamento de Química, Unitat de Química Analítica, 386 p.

GUIMARÃES, V; SÍGOLO, J. B. 2008. Associação de resíduos da metalurgia com sedimentos em suspensão – Rio Ribeira de Iguape. *Geo. USP. Sér. Cient. São Paulo*, v.8, n.2, p. 1-10.

HOROWITZ, A. J. 1985. A primer on trace metal-sediment chemistry. U.S. Geological Survey Water Supply Paper 2277, Washington, DC, 67 p. Disponível em: < <http://pubs.usgs.gov/wsp/2277/report.pdf> >. Acesso em: 08/11/2012.

HORVÁTH, M.; BOKOVÁ, V.; HELTAI, G.; FLÓRIÁN, K.; FEKETE, I. 2010. Study of application of BCR sequential extraction procedure for fractionation of heavy metal content of soils, sediments, and gravitation dusts. *Toxicol. Environ. Chem.*, v. 92, n.3, p.429–441.

ICMBio - INSTITUTO CHICO MENDES DE CONSERVAÇÃO DA BIODIVERSIDADE. MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE. 2008. Estação Ecológica dos Tupiniquins. Brasília, 403 p.

INMETRO - INSTITUTO NACIONAL DE METROLOGIA, NORMALIZAÇÃO E QUALIDADE INDUSTRIAL. 2007. Orientação sobre validação de métodos de ensaios químicos. Documento de caráter orientativo (DOQ-CGCRE-008).

ISHIKAWA, D. N.; NOALE, R. Z.; OHE, T. H. K.; SOUZA, E. B. R.; SCARMÍNIO, I. S.; BARRETO, W. J.; BARRETO, S. R. G. 2009. Avaliação do risco ambiental em sedimento dos lagos do Riacho Cambé, em Londrina, pela distribuição de metais. *Quim. Nova*, v.32, n.7, p.1744-1749.

JAIN, C. K. 2004. Metal fractionation study on bed sediments of River Yamuna, India. *Water Res.*, v.38, p.569-578.

KELDERMAN, P.; OSMAN, A. A. 2007. Effect of redox potential on heavy metal binding forms in polluted canal sediments in Delft (The Netherlands). *Water Res.*, v.41, p.4251-4261.

KUMPERA, B. 2007. Contribuição ao processo sedimentar atual no Canal do Ararapira, Sistema estuarino-lagunar de Cananéia-Iguape. Dissertação de Mestrado. Universidade de São Paulo, Instituto Oceanográfico, 118 p.

LIMA, M. C.; GIANCOMELLI, M. B. O.; STÜPP, V.; ROBERGE, F. D.; BARREIRA, P. B. 2001. Especiação de cobre e chumbo em sedimento do rio Tubarão (sc) pelo método TESSIER. *Quim. Nova*, v.24, n.6, p.734-742.

LÓPEZ JULIÁN, P. L.; MANDADO COLLADO, J. M. 2002. Extracciones químicas secuenciales de metales pesados. Aplicación en ciencias geológicas. *Estudios Geol.*, v.58: p.133-144.

MAHIQUES, M. M.; BURONE, L.; FIGUEIRA, R. C. L.; OLIVEIRA, A. A.;

LAVENÉRE, W.; CAPELLARI, B; ROGACHESKI, C. E.; BARROSO, C. P.; SANTOS, L. A. S.; CORDERO, L. M.; CUSSIOLI, M. C. 2009. Anthropogenic influences in a lagoonal environment: A multiproxy approach at the Valo Grande mouth, Cananéia-Iguape System (SE Brazil). *Braz. J. Oceanogr.*, v.57(4), p.325-337.

MAHIQUES, M. M.; FIGUEIRA, R. C. L.; SALAROLI, A. B.; ALVES, D. P. V.; GONÇALVES, C. 2013. 150 years of anthropogenic metal input in a Biosphere Reserve: The case study of the Cananéia–Iguape coastal system, Southeastern Brazil. *Environ. Earth Sci.*, v.68, p.1073-1087.

MALUF, J. C. C. 2009. Estudos dos metais traço (zinco, cádmio e chumbo) em duas regiões do complexo Estuarino-Lagunar de Cananéia-Iguape (SP) sob diferentes pressões antrópicas. Dissertação de Mestrado. Universidade de São Paulo, Instituto Oceanográfico, 125 p.

MARIN, B.; VALLADON, M.; POLVE, M.; MONACO, A. 1997. Reproducibility testing of a sequential extraction scheme for the determination of trace metal speciation in a marine reference sediment by inductively coupled plasma-mass spectrometry. *Anal. Chim. Acta*, v.342, p. 91-112.

MARTINS, C. C. 2005. Marcadores Orgânicos Geoquímicos em testemunhos de sedimento do Sistema Estuarino de Santos e São Vicente (SP): um registro histórico da introdução de hidrocarbonetos no ambiente marinho. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo, Instituto Oceanográfico, 215 p.

MELLADO, J. M. R.; GALVÍN, R. M. 1999. *Fisicoquímica de águas*. Madrid – Espanha: Ed. Díaz de Santos S.A, 467 p.

MIYAO, S .Y.; NISHIHARA, L.; SARTI, C. C. 1986. Características físicas e químicas do Sistema Estuarino-Lagunar de Cananéia-Iguape. Bolm. Inst. Oceanogr., São Paulo, v.34, p.23-36,

MIYAO, S. Y.; HARARI, J. 1989. Estudo preliminar da maré e das correntes de maré da região estuarina de Cananéia (25°S - 48°W). Bolm. Inst. Oceanogr., São Paulo, v.37(2): p.107-123.

MORAES, P. R. 1997. Transporte de chumbo e metais associados no rio Ribeira de Iguape, São Paulo, Brasil. Dissertação de Mestrado. Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Geociências, 94 p.

MORILLO, J.; USERO, J.; GRACIA, I. 2004. Heavy metal distribution in marine sediments from the southwest coast of Spain. Chemosphere, v.55, p.431-442.

NAJI, A.; ISMAIL, A.; ISMAIL, A. R. 2010. Chemical speciation and contamination assessment of Zn and Cd by sequential extraction in surface sediment of Klang River, Malaysia. Microchem. J., v.95, p. 285–292.

OTERO, X. L.; FERREIRA, T. O.; HUERTA-DÍAZ, M. A.; PARTITI, C. S. M.; SOUZA Jr., V.; VIDAL-TORRADO, P.; MACÍAS, F. 2009. Geochemistry of iron and manganese in soils and sediments of a mangrove system, Island of Pai Matos (Cananeia - SP, Brazil). Geoderma, v.148, p.318-335.

PARANÁ - Ministério da Saúde do Brasil, Secretaria de Estado da Saúde do Paraná, Secretaria Municipal da Saúde de Adrianópolis. 2008. Avaliação de Risco à Saúde Humana por Exposição aos Resíduos da PLUMBUM no Município de Adrianópolis – PR, 196 p. Disponível em: <

http://portal.saude.gov.br/portal/arquivos/pdf/avaliacao_risco_adrianopolis_para_na_08.pdf>. Acesso em: 10/11/2012.

PASSOS, E. A.; ALVES, J. C.; SANTOS, I. S.; ALVES, J. P. H; GARCIA, C. A. B.; COSTA, A. C. S. 2010. Assessment of trace metals contamination in estuarine sediments using a sequential extraction technique and principal component analysis. *Microchem. J.*, v. 96, p. 50-57.

PEREIRA, J. C.; GUIMARÃES-SILVA, A. K.; NALINI JÚNIOR, H. A.; PACHECO-SILVA, E.; LENA, J. C. 2007. Distribuição, fracionamento e mobilidade de elementos traço em sedimentos superficiais. *Quim. Nova*, v. 30, n.5, p. 1249-1255.

PEREIRA, L. C. 2009. Especificação química de cobre em ambientes aquáticos próximos ao município do Rio Grande - RS. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio Grande, Departamento de Engenharia Oceânica, 68 p.

PONZI, V. R. A. 2004. Sedimentação Marinha. In: BAPTISTA NETO, J. A.; PONZI, V. R. A.; SICHEL, S. E. (Org.). *Introdução à Geologia Marinha*. Rio de Janeiro: Interciência, p. 219-242.

POSSOLI, S. 1984. Técnicas de análise multivariada para avaliação das condições de saúde dos municípios do Rio Grande do Sul, Brasil. *Rev. Saúde Publ.*, v.18, p. 288-300.

PUEYO, M., RAURET, G., LÜCK, D., YLI-HALLA, M., MUNTAU, H., QUEVAUVILLER, Ph., LÓPEZ-SÁNCHEZ, F. J. 2001. Certification of the

extractable contents of Cd, Cr, Cu, Ni, Pb and Zn in a freshwater sediment following a collaboratively tested and optimised three-step sequential extraction procedure. *J. Environ. Monit.*, v.3, p. 243-250.

QUEVAUVILLER, Ph. 1998. Operationally defined extraction procedures for soil and sediment analysis I. Standardization. *Trend. Anal. Chem.*, v. 17, n. 5, p. 289-298.

RAO, C. R. M.; SAHUQUILLO A.; LOPEZ SANCHEZ J. F. 2008. A review of the different methods applied in environmental geochemistry for single and sequential extraction of trace elements in soils and related materials. *Water Air Soil Poll.*, v.189, p. 291-333.

RAURET, G. 1998. Extraction procedures for the determination of heavy metals in contaminated soil and sediment, *Talanta*, v.46, p. 449-455.

RAURET, G.; LÓPEZ-SÁNCHEZ, J. F.; SAHUQUILLO, A.; RUBIO, R.; DAVIDSON, C.; URE, A.; QUEVAUVILLER, Ph. 1999. Improvement of the BCR three step sequential extraction procedure prior to the certification of new sediment and soil reference materials. *J. Environ. Monit.*, v.1, p. 57-61.

ROCHA, J. C.; ROSA, A. H. 2003. *Substâncias Húmicas Aquáticas: Interações com espécies metálicas*. São Paulo: Ed. UNESP, 120 p.

RODRIGUES, L. C. V. 2008. *Estudo da disponibilidade química de chumbo e arsênio em sedimentos de corrente e colunas de sedimentos no Vale do Ribeira - SP*. Tese de Doutorado. Universidade Federal Fluminense, Centro de Estudos Gerais, Instituto de Química, 133 p.

RYBICKA, H. E.; CALMANO, W.; BREEGER, A. 1995. Heavy metals sorption/desorption on competing clay minerals; an experimental study. *Appl. Clay Sci.*, v.9, p. 369-381.

SAHUQUILLO, A.; LÓPEZ-SÁNCHEZ, J. F.; RUBIO, R.; RAURET, G.; THOMAS, R. P.; DAVIDSON, C. M.; URE, A. M. 1999. Use of a certified reference material for extractable trace metals to assess sources of uncertainty in the BCR three-stage sequential extraction procedure. *Anal. Chim. Acta*, v.382, p. 317-327.

SAKAN, S. M., DORDEVÍĆ, D. S., MANOJLOVIĆ, D. D., PREDRAG, P. S. 2009. Assessment of heavy metal pollutants accumulation in the Tisza river sediments. *J. Environ. Manage.*, v.90, p. 3382-3390.

SALOMONS, W. 1995. Environmental impact of metals derived from mining activities: Processes, predictions, prevention. *J. Geochem. Explor.*, v.52, p. 5-23.

SCHNITZER, M. 1978. Humic Substances: Chemistry and Reactions. **In:** SCHNITZER, M.; KHUAN, S.U. (Eds). *Soil Organic Matter*. ELSEVIER Science Publishers B.V., p. 1-64.

SILVA, R. H. P. 1997. Geoquímica e impacto ambiental do arsênio no Vale do Ribeira (SP-PR). Dissertação de Mestrado. Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Geociências, 100 p.

SINGH, K. P.; MOHAN, D.; SINGH, V. K.; MALIK, A. 2005. Studies on distribution and fractionation of heavy metals in Gomti river sediments - A tributary of the Ganges, India. *J. Hydrol.*, v. 312, p.14-27.

TESSIER, A.; CAMPBELL, P. G. C.; BISSON, M. 1979. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Anal. Chem.*, v.51, n.7, p. 844-851.

TESSLER, M. G. 1982. Sedimentação atual na região lagunar de Cananéia-Iguape, Estado de São Paulo. Dissertação de Mestrado. Universidade de São Paulo, Instituto de Geociências, 2 v.

TESSLER, M. G., SUGUIO, K., ROBILOTTA, P. R. 1987. Teores de alguns elementos traço metálicos em sedimentos pelíticos da superfície de fundo da região Lagunar Cananéia-Iguape. In: *Simpósio Sobre Ecossistemas da Costa Sul e Sudeste Brasileira*, Cananéia, v.2, São Paulo, p. 255-263.

TESSLER, M. G.; SOUZA, L. A. P. 1998. Dinâmica sedimentar e feições sedimentares identificadas na superfície de fundo do Sistema Cananéia-Iguape, SP. *Rev. bras. Oceanogr.*, v.46(1), p. 69-83.

TESSLER, M. G. 2001. Taxas de sedimentação holocênica na plataforma continental sul do estado de São Paulo. Tese de livre-docência. Universidade de São Paulo, Instituto Oceanográfico, 155 p.

TRIBOVILLARD, N.; ALGEO, T. J.; LYONS, T.; RIBOULLEAU, A. 2006. Trace metals as paleoredox and paleoproductivity proxies: An update. *Chem. Geol.*, v. 232, p. 12-32.

TUREKIAN, K. K.; WEDEPOHL, K. H. 1961. Distribution of the elements in some major units of the Earth's crust. *Geo. Soc. Am. Bull.* v. 72, n. 2, p. 175-192.

US CFR - CODE OF FEDERAL REGULATIONS. 2011. Environmental Protection Agency, D-Water programs, Guidelines establishing test procedures for the analyses of pollutants, Appendix B to Part 136 – Definition and procedure for the determination of method detection limit. Revision 1.11. **In:** Title 40: Protection of Environment, p. 317-319.

US EPA - UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. 1996. Method 3050B. Acid digestion of sediments, sludges and soil. Revision 2.

US EPA - UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. 2000. Methods for measuring the toxicity and bioaccumulation of sediment-associated contaminants with freshwater invertebrates. 2nd Edition.

WANG, Shaofeng.; JIA, Y.; WANG Shuying; WANG, X.; WANG, H.; ZHAO, Z.; LIU, B. 2010. Fractionation of heavy metals in shallow marine sediments from Jinzhou Bay, China. *J. Environ. Sc.*, v.22(1), p. 23-31.

WENTWORTH, C. K. 1922. A scale of grade and class terms for clastic sediments. *J. Geol.*, v. 30, n. 5, p. 377-392.

WHITELEY, J. D.; PEARCE, N. J. G. 2003. Metal distribution during diagenesis in the contaminated sediments of Dulas Bay, Anglesey, N. Wales, UK. *Appl. Geochem.*, v.18, p. 901-913.

WROBEL, Katarzina.; WROBEL, Kazimierz.; CARUSO, J. A. 2007. Metal analysis. **In:** SCOTT, R. A.; LUKEHART, C. M. (Eds). Applications de Physical Methods to Inorganic and Bioinorganic Chemistry. England: WILEY, p. 205-226.

YAN, C.; LI, Q.; ZHANG, X.; LI, G; 2010. Mobility and ecological risk assessment of heavy metals in surface sediments of Xiamen Bay and its adjacent areas, China. *Environ. Earth Sci.*, v.60, p. 1469-1479.

ZAKIR, H. M.; SHIKAZONO, N. 2011. Environmental mobility and geochemical partitioning of Fe, Mn, Co, Ni and Mo in sediments of an urban river. *J. Environ. Chem. Ecotoxicol.*, v.3(5), p. 116-126.

ŽEMBERYOVÁ, M.; BARTEKOVÁ, J.; HAGAROVÁ, I. 2006. The utilization of modified BCR three-step sequential extraction procedure for the fractionation of Cd, Cr, Cu, Ni, Pb and Zn in soil reference materials of different origins. *Talanta*, v.70, p. 973-978.

ZOUMIS, T., SCHMIDT, A., GRIGOROVA, L., CALMANO, W. 2001. Contaminants in sediments: remobilisation and demobilisation. *Sci. Total Environ.*, v.266, p. 195-202.

ANEXOS

TABELAS

Tabela 1. Coordenadas e profundidades aproximadas das amostras de sedimento superficial coletadas ao longo do Sistema Cananéia-Iguape

Amostras	Latitude (°S)		Longitude (°W)		Profundidade (m)
	graus	minutos	graus	minutos	
P1	47	34,068	24	40,900	ND
P2	47	34,019	24	41,074	ND
P3	47	34,291	24	41,526	ND
P4	47	34,312	24	41,804	ND
P5	47	34,235	24	41,985	ND
P6	47	34,138	24	42,229	6,4
P7	47	34,096	24	42,347	4,0
P8	47	33,977	24	42,722	3,7
P9	47	33,832	24	43,161	3,7
P10	47	33,523	24	43,139	2,1
P11	47	32,934	24	42,577	10,1
P12	47	32,630	24	42,395	11,0
P13	47	32,318	24	42,263	13,0
P14	47	31,766	24	41,797	4,9
P15	47	31,447	24	41,603	7,0
P16	47	31,034	24	41,665	7,0
P17	47	30,559	24	41,992	8,5
P18	47	28,479	24	41,960	4,6
P19	47	27,893	24	41,843	5,5
P20	47	31,104	24	42,037	ND
P21	47	31,482	24	42,180	ND
P22	47	31,846	24	42,066	ND
P23	47	33,018	24	42,547	ND
P24	47	33,146	24	42,747	ND
P25	47	33,198	24	42,858	ND
P26	47	34,038	24	43,451	ND
P27	47	33,976	24	43,624	ND
P28	47	34,368	24	43,631	ND
P29	47	34,815	24	43,980	ND
P30	47	35,050	24	44,088	ND
P31	47	35,392	24	44,232	ND
P32	47	35,943	24	44,531	ND
P33	47	34,439	24	43,908	ND

Continuação da Tabela 1

P34	47	35,001	24	44,202	ND
P35	47	35,285	24	44,430	ND
P36	47	35,499	24	44,625	ND
P37	47	35,761	24	44,779	ND
P38	47	37,002	24	45,225	3,4
P39	47	37,778	24	45,620	1,5
P40	47	38,459	24	46,093	4,0
P41	47	39,138	24	46,614	4,0
P42	47	39,831	24	47,141	1,5
P43	47	40,382	24	47,689	4,3
P44	47	40,921	24	48,335	4,3
P45	47	41,609	24	48,855	6,1
P46	47	42,350	24	49,311	4,3
P47	47	43,150	24	49,762	7,6
P48	47	44,035	24	50,012	10,4
P49	47	44,576	24	50,586	7,3
P50	47	45,330	24	51,236	7,3
P51	47	46,171	24	51,685	7,9
P52	47	48,533	24	54,105	7,9
P53	47	50,392	24	54,196	16,8
P54	47	50,912	24	55,512	7,6
P55	47	51,542	24	56,464	4,0
P56	47	51,824	24	57,433	6,1
P57	47	52,358	24	57,917	6,4
P58	47	53,511	24	57,724	11,0
P59	47	54,241	24	58,168	12,8
P60	47	53,973	24	59,195	6,4
P61	47	54,146	25	0,129	7,0
P62	47	54,938	25	0,566	6,4
P63	47	55,297	25	1,138	11,9
P64	47	55,018	25	1,919	7,3

ND – Não determinado

Tabela 2. Dados granulométricos das amostras de sedimento superficial coletadas ao longo do Sistema Cananéia-Iguape

Amostras	Areia (%)	Silte (%)	Argila (%)	Diâmetro médio (ϕ)	Desvio-padrão (ϕ)	Classificação textural
P1	39,91	51,83	8,25	4,81	1,88	silte grosso
P2	59,46	36,04	4,50	3,72	2,18	areia muito fina
P3	71,91	21,56	6,52	3,99	1,90	areia muito fina
P4	100,00	0,00	0,00	1,97	0,43	areia media
P5	66,75	28,56	4,69	3,72	1,99	areia muito fina
P6	100,00	0,00	0,00	2,24	0,53	areia fina
P7	87,97	10,87	1,16	2,76	1,10	areia fina
P8	100,00	0,00	0,00	2,02	0,44	areia fina
P9	100,00	0,00	0,00	2,01	0,64	areia fina
P10	100,00	0,00	0,00	2,42	0,49	areia fina
P11	80,02	17,93	2,05	3,30	1,41	areia muito fina
P12	71,17	25,03	3,80	3,73	1,70	areia muito fina
P13	70,65	26,46	2,89	3,31	1,92	areia muito fina
P14	95,74	4,05	0,21	1,98	0,89	areia media
P15	57,12	37,96	4,92	3,90	2,09	areia muito fina
P16	82,56	13,02	4,43	3,21	1,71	areia muito fina
P17	73,38	22,98	3,65	3,75	1,61	areia muito fina
P18	96,79	3,21	0,00	2,86	0,61	areia fina
P19	84,17	11,41	4,41	3,20	1,20	areia muito fina
P20	94,83	4,72	0,45	2,56	1,10	areia fina
P21	94,73	5,08	0,19	1,96	1,10	areia media
P22	36,14	52,06	11,80	5,12	2,07	silte médio
P23	26,42	56,94	16,64	5,62	2,12	silte médio
P24	94,49	4,95	0,56	2,56	1,12	areia fina
P25	51,91	41,95	6,14	4,23	2,19	silte grosso
P26	71,91	25,52	2,57	3,31	1,85	areia muito fina
P27	95,13	4,50	0,37	2,16	1,37	areia fina
P28	66,42	30,46	3,12	3,51	1,98	areia muito fina
P29	25,50	61,43	13,06	5,49	1,96	silte médio
P30	31,57	56,55	11,88	5,18	2,02	silte médio

Continuação da Tabela 2

P31	100,00	0,00	0,00	2,64	0,49	areia fina
P32	54,30	38,80	6,89	4,18	2,08	silte grosso
P33	92,24	7,03	0,73	2,74	0,89	areia fina
P34	73,20	23,65	3,15	3,62	1,56	areia muito fina
P35	76,24	21,91	1,85	3,44	1,28	areia muito fina
P36	53,02	41,20	5,78	4,24	2,03	silte grosso
P37	62,69	33,51	3,80	3,63	2,03	areia muito fina
P38	92,60	6,61	0,79	2,59	0,96	areia fina
P39	62,54	33,48	3,98	3,80	1,92	areia muito fina
P40	87,36	10,98	1,66	2,60	1,36	areia fina
P41	57,53	37,62	4,85	3,81	2,20	areia muito fina
P42	39,23	50,88	9,89	4,83	2,34	silte grosso
P43	83,02	14,74	2,24	3,19	1,27	areia muito fina
P44	6,75	65,36	27,89	6,62	1,69	silte fino
P45	40,35	52,07	7,58	4,73	2,10	silte grosso
P46	27,35	60,72	11,92	5,36	1,95	silte médio
P47	98,35	1,65	0,00	2,08	0,95	areia fina
P48	95,04	4,05	0,91	2,30	0,73	areia fina
P49	96,72	2,76	0,52	2,46	0,51	areia fina
P50	53,02	41,20	5,78	4,24	2,03	silte grosso
P51	100,00	0,00	0,00	2,67	0,44	areia fina
P52	100,00	0,00	0,00	2,56	0,48	areia fina
P53	9,49	69,37	21,13	6,32	1,76	silte fino
P54	67,70	29,72	2,58	3,63	1,63	areia muito fina
P55	96,36	3,44	0,20	2,30	0,53	areia fina
P56	100,00	0,00	0,00	2,57	0,54	areia fina
P57	28,83	54,88	16,28	5,46	2,29	silte médio
P58	64,02	29,65	6,33	3,89	2,11	areia muito fina
P59	45,28	50,38	4,34	4,32	1,85	silte grosso
P60	24,14	63,14	12,71	5,48	1,96	silte médio
P61	87,96	10,45	1,59	2,77	1,31	areia fina
P62	81,84	16,71	1,45	3,22	1,23	areia muito fina
P63	56,04	38,40	5,55	3,88	2,30	areia muito fina
P64	92,28	6,27	1,44	2,49	0,94	areia fina

Tabela 3. Percentual de COT das amostras de sedimento superficial coletadas ao longo do Sistema Cananéia-Iguape

Amostras	COT (%)
P1	1,55
P2	0,53
P3	0,43
P4	0,50
P5	1,10
P6	0,72
P7	0,96
P8	0,93
P9	0,41
P10	0,61
P11	2,18
P12	1,02
P13	2,09
P14	1,01
P15	2,62
P16	0,79
P17	1,19
P18	0,91
P19	1,47
P20	0,83
P21	1,05
P22	0,81
P23	2,42
P24	2,31
P25	1,11
P26	1,55
P27	1,40
P28	2,71
P29	1,85
P30	1,49
P31	1,28

Continuação da Tabela 3

P32	0,85
P33	0,85
P34	1,23
P35	1,87
P36	3,16
P37	1,05
P38	0,55
P39	0,99
P40	1,58
P41	1,30
P42	1,33
P43	1,39
P44	1,68
P45	1,87
P46	3,40
P47	1,07
P48	0,34
P49	0,92
P50	1,20
P51	0,26
P52	0,45
P53	0,59
P54	1,24
P55	0,96
P56	0,31
P57	0,98
P58	1,19
P59	1,75
P60	2,06
P61	1,13
P62	1,55
P63	2,72
P64	0,34

Tabela 4. Teor parcial de Cu, Pb e Zn (mg kg^{-1}) das amostras de sedimento superficial coletadas ao longo do Sistema Cananéia-Iguape (método ISO 11466)

Amostras	Cu (mg kg^{-1})	Pb (mg kg^{-1})	Zn (mg kg^{-1})
P1	34,8754	213,0340	128,8950
P2	35,9732	101,7670	127,4310
P3	1,8787	4,3777	12,0634
P4	< LQ	3,3312	10,8428
P5	17,9628	20,3814	51,7571
P6	0,9966	3,2829	12,0025
P7	11,2238	19,8159	45,2346
P8	0,9415	2,7838	9,1901
P9	1,2209	3,2495	10,2753
P10	1,3706	4,0924	13,5339
P11	7,7323	15,6519	30,7866
P12	7,2321	15,5972	30,3389
P13	25,0322	31,2490	68,9653
P14	5,4313	10,5117	21,1327
P15	12,5915	21,5096	45,1445
P16	10,4051	19,6718	42,9476
P17	8,2995	16,0851	40,3771
P18	3,0671	8,6185	20,6830
P19	8,0380	13,1225	31,2212
P20	4,5683	9,6051	22,9523
P21	10,2369	23,9090	36,1896
P22	10,5500	15,8053	35,4879
P23	24,4572	37,5670	86,2182
P24	26,1371	37,4802	86,8452
P25	19,4656	29,7433	62,0317
P26	15,5333	22,7932	59,7165
P27	8,1868	20,4993	45,8322
P28	25,9347	41,3661	81,5512
P29	35,4818	37,1991	84,8418
P30	28,1774	43,8560	90,1825

Continuação da Tabela 4

P31	8,9140	15,8782	31,6283
P32	8,3691	20,6548	34,6551
P33	4,5328	10,5164	29,6777
P34	24,4667	35,7287	73,6046
P35	14,9771	22,8819	54,6598
P36	20,1357	35,1847	66,7954
P37	14,1583	22,6540	53,9816
P38	4,6836	9,4282	22,1017
P39	16,8190	30,7235	62,1537
P40	33,9804	49,2530	97,4650
P41	17,9628	37,3124	72,3327
P42	34,0870	54,2572	118,2660
P43	17,5799	30,7091	63,1612
P44	32,3614	48,3356	116,5210
P45	33,3210	61,6047	113,3850
P46	28,1568	70,4776	103,1230
P47	3,8259	13,6201	20,7742
P48	2,6568	9,2046	32,0755
P49	1,9487	6,4092	20,1901
P50	1,9592	6,6375	18,7457
P51	2,0893	7,1107	27,6464
P52	2,7467	5,0593	16,3816
P53	2,5891	5,3197	16,6376
P54	2,7467	5,6306	21,1558
P55	1,0845	2,8590	7,7874
P56	0,9472	3,2954	11,2111
P57	18,4409	34,5760	72,4555
P58	13,2157	25,0980	56,7802
P59	11,6430	23,2038	52,0147
P60	9,9705	20,4710	50,4225
P61	1,2489	3,6961	14,8076
P62	4,0555	9,5930	25,8468
P63	13,4584	17,3241	41,2549
P64	1,2191	3,3913	9,3798

LQ = Limite de Quantificação

Tabela 5. Teor parcial de Cu, Pb e Zn (mg kg^{-1}) das amostras de sedimento superficial coletadas ao longo do Sistema Cananéia-Iguape (método US EPA 3050B)

Amostras	Cu (mg kg^{-1})	Pb (mg kg^{-1})	Zn (mg kg^{-1})
P1	29,1396	116,7090	86,3556
P2	31,9066	59,0795	87,1211
P3	2,0896	4,9488	12,6155
P4	0,7759	2,4266	6,1856
P5	14,8331	15,4522	40,5832
P6	1,3262	2,8972	8,1524
P7	8,6398	14,0951	32,5041
P8	1,3697	2,8059	8,1597
P9	0,9521	2,4464	7,0954
P10	1,9471	3,5150	10,4528
P11	7,7533	14,5201	27,9614
P12	6,7549	12,2751	26,2474
P13	24,5531	25,8380	60,2945
P14	5,0828	9,0486	17,2550
P15	8,9621	13,6633	33,4687
P16	10,4424	16,4859	36,2924
P17	12,3354	15,3166	36,2485
P18	3,9279	7,4379	20,2294
P19	9,2095	11,9077	29,9639
P20	21,9101	30,9026	67,4070
P21	7,7264	17,7061	25,6944
P22	16,0141	18,7775	44,8214
P23	25,3074	30,2256	76,8973
P24	21,2413	27,9072	67,5859
P25	11,6650	18,3285	35,6711
P26	13,7607	17,9351	44,9488
P27	5,9555	14,2733	23,2776
P28	19,9382	28,6898	59,2919
P29	23,3941	24,7323	62,5764
P30	23,0098	31,6392	71,7471

Continuação da Tabela 5

P31	7,5156	11,3108	24,2731
P32	12,6997	22,6851	41,4736
P33	4,0863	8,1992	24,9759
P34	15,4309	19,7358	47,7966
P35	13,9815	19,1343	45,7242
P36	14,0595	19,9175	42,2064
P37	15,8048	19,7564	52,6225
P38	5,3112	8,4176	19,2860
P39	16,6624	23,2908	53,3995
P40	21,2310	25,3542	57,0651
P41	20,2499	33,5441	67,2631
P42	18,7615	35,0414	65,3381
P43	21,8979	30,2941	72,8996
P44	30,5621	33,8228	75,3727
P45	26,5594	38,4781	76,2752
P46	21,9283	44,7475	68,7733
P47	2,8288	10,7837	14,3900
P48	2,9149	8,3153	13,2208
P49	1,9985	5,7280	7,6068
P50	1,6971	4,4732	7,0897
P51	1,1980	5,4714	8,2872
P52	1,0488	2,8824	5,0817
P53	2,2487	3,5247	9,8560
P54	6,6957	8,6357	31,6397
P55	1,3095	2,7416	5,6065
P56	0,9419	2,7070	6,3828
P57	22,8153	28,2887	70,9852
P58	10,1516	15,0021	35,2987
P59	6,3724	9,3916	24,2966
P60	5,5430	10,2989	23,2863
P61	6,6721	10,7471	24,9455
P62	4,5108	7,8462	21,8633
P63	6,4837	8,9449	33,0572
P64	1,2496	2,6016	7,3397

LQ = Limite de Quantificação

Tabela 6. Teor de Cu (mg kg⁻¹) nas frações móveis ou disponíveis das amostras de sedimento superficial coletadas ao longo do Sistema Cananéia-Iguape

Amostras	F1	F2	F3	Σ F1 a F3
P1	3,9493	7,0645	9,5670	20,5808
P2	4,1061	7,1724	4,7655	16,0440
P3	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
P4	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
P5	1,3575	3,0398	1,9592	6,3565
P6	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
P7	1,7083	1,0580	1,3357	4,1020
P8	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
P9	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
P10	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
P11	1,0185	1,6656	1,1613	3,8454
P12	0,8523	1,6162	< LQ	2,4685
P13	1,9214	3,8651	2,8469	8,6334
P14	0,7963	0,9345	0,9512	2,6820
P15	< LQ	1,6086	3,9379	5,5465
P16	< LQ	1,5031	2,4460	3,9491
P17	1,1026	1,7086	1,4727	4,2839
P18	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
P19	0,8524	1,6432	1,4118	3,9074
P20	< LQ	0,9502	1,3331	2,2833
P21	1,0651	1,8143	1,8888	4,7682
P22	2,0005	2,5843	2,3343	6,9191
P23	1,4510	3,1717	7,4179	12,0406
P24	1,8522	3,2319	5,4193	10,5034
P25	2,0788	3,2382	4,3839	9,7009
P26	1,8966	2,6188	4,5653	9,0807
P27	1,2477	1,1338	1,4894	3,8709
P28	1,6896	3,6255	6,2493	11,5644
P29	2,1116	3,7822	4,1558	10,0496
P30	2,3377	4,1683	5,1499	11,6559
P31	1,3982	1,6155	2,3789	5,3926
P32	0,9102	2,7818	3,4159	7,1079

Continuação da Tabela 6

P33	< LQ	1,0063	1,0853	2,0916
P34	1,5716	3,0009	3,5018	8,0743
P35	1,5367	2,6066	3,1023	7,2456
P36	2,2643	3,1375	4,2493	9,6511
P37	1,5169	1,9391	1,6136	5,0696
P38	1,2244	1,2905	1,8087	4,3236
P39	1,4881	2,7413	2,5882	6,8176
P40	1,7518	4,0349	8,7962	14,5829
P41	1,9036	8,1480	11,1923	21,2439
P42	2,1241	6,7986	10,4749	19,3976
P43	2,0288	6,5469	12,3827	20,9584
P44	1,7707	7,3740	14,7306	23,8753
P45	1,5763	7,3296	15,4224	24,3283
P46	1,0287	5,2106	15,8578	22,0971
P47	< LQ	1,5549	2,0264	3,5813
P48	< LQ	0,9247	1,3986	2,3233
P49	< LQ	< LQ	1,1034	1,1034
P50	< LQ	0,7738	1,1062	1,8800
P51	< LQ	0,7546	0,8674	1,6220
P52	< LQ	1,9378	0,7899	2,7277
P53	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
P54	< LQ	< LQ	2,1501	2,1501
P55	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
P56	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
P57	< LQ	1,1835	4,0246	5,2081
P58	< LQ	1,3125	2,4574	3,7699
P59	< LQ	1,0668	2,2222	3,2890
P60	< LQ	1,0589	2,0329	3,0918
P61	< LQ	< LQ	3,5097	3,5097
P62	< LQ	< LQ	1,0880	1,0880
P63	< LQ	0,7373	2,3699	3,1072
P64	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ

LQ = Limite de Quantificação

Tabela 7. Teor de Pb (mg kg^{-1}) nas frações móveis ou disponíveis das amostras de sedimento superficial coletadas ao longo do Sistema Cananéia-Iguape

Amostras	F1	F2	F3	Σ F1 a F3
P1	9,0024	165,5140	17,0592	191,5756
P2	6,5980	74,4371	7,8414	88,8765
P3	< LQ	3,7508	< LQ	3,7508
P4	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
P5	< LQ	18,2657	2,5516	20,8173
P6	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
P7	< LQ	10,8940	< LQ	10,8940
P8	< LQ	2,1959	< LQ	2,1959
P9	< LQ	2,0774	< LQ	2,0774
P10	< LQ	2,6330	< LQ	2,6330
P11	< LQ	16,0143	2,3773	18,3916
P12	< LQ	13,2350	< LQ	13,2350
P13	< LQ	29,9396	3,9781	33,9177
P14	< LQ	7,5379	2,0397	9,5776
P15	2,3302	17,8523	4,9211	25,1036
P16	< LQ	14,3162	3,8746	18,1908
P17	3,0373	13,7153	< LQ	16,7526
P18	< LQ	5,9105	< LQ	5,9105
P19	< LQ	11,6281	2,0636	13,6917
P20	< LQ	8,4468	2,1530	10,5998
P21	3,0290	19,4185	2,7226	25,1701
P22	< LQ	17,3059	2,8471	20,1530
P23	8,9486	33,7901	6,9997	49,7384
P24	5,4608	34,0004	4,5881	44,0493
P25	3,5340	28,6222	5,1720	37,3282
P26	5,8140	22,8253	4,6167	33,2560
P27	3,1295	15,2229	2,2559	20,6083
P28	< LQ	38,5037	6,2504	44,7541
P29	7,1548	30,0871	3,9480	41,1899
P30	8,2121	42,6453	5,4969	56,3543
P31	3,5526	12,5801	2,1514	18,2841
P32	5,0225	20,7453	3,5810	29,3488

Continuação da Tabela 7

P33	< LQ	10,2996	2,2505	12,5501
P34	6,2411	29,3275	4,5898	40,1584
P35	5,2434	19,9427	2,8910	28,0771
P36	< LQ	30,6637	4,3677	35,0314
P37	4,1311	18,2401	2,0736	24,4447
P38	< LQ	10,1775	< LQ	10,1775
P39	< LQ	29,1168	3,8121	32,9289
P40	< LQ	40,9912	8,4329	49,4241
P41	3,0228	41,0752	7,6699	51,7679
P42	4,7043	47,3139	7,1383	59,1565
P43	4,0058	42,3461	7,6326	53,9845
P44	< LQ	44,7765	10,2280	55,0045
P45	< LQ	52,5138	12,6843	65,1981
P46	3,3762	65,9821	12,8259	82,1842
P47	< LQ	14,9991	3,2186	18,2177
P48	< LQ	7,8102	2,5215	10,3317
P49	< LQ	5,2373	< LQ	5,2373
P50	< LQ	5,4685	< LQ	5,4685
P51	< LQ	7,5167	< LQ	7,5167
P52	< LQ	4,1203	< LQ	4,1203
P53	< LQ	4,0392	< LQ	4,0392
P54	< LQ	2,8279	< LQ	2,8279
P55	< LQ	2,9896	< LQ	2,9896
P56	< LQ	2,3210	< LQ	2,3210
P57	2,3827	28,8111	5,7926	36,9864
P58	2,5664	23,4834	3,6949	29,7447
P59	< LQ	18,2892	3,4142	21,7034
P60	2,8653	18,7150	3,0664	24,6467
P61	< LQ	4,9373	< LQ	4,9373
P62	< LQ	3,9388	< LQ	3,9388
P63	< LQ	11,2237	2,1649	13,3886
P64	< LQ	2,6606	< LQ	2,6606

LQ = Limite de Quantificação

Tabela 8. Teor de Zn (mg kg^{-1}) nas frações móveis ou disponíveis das amostras de sedimento superficial coletadas ao longo do Sistema Cananéia-Iguape

Amostras	F1	F2	F3	Σ F1 a F3
P1	28,6657	32,8054	22,0505	83,5216
P2	30,8156	24,1227	18,8946	73,8329
P3	2,0647	1,8417	4,3501	8,2565
P4	< LQ	1,4894	2,9959	4,4853
P5	10,5773	9,6196	8,0482	28,2451
P6	3,3646	1,5693	3,2801	8,2140
P7	9,4021	4,4107	6,1937	20,0065
P8	< LQ	< LQ	2,2053	2,2053
P9	< LQ	< LQ	2,7479	2,7479
P10	2,0545	1,9001	2,9580	6,9126
P11	9,1831	6,9069	5,3599	21,4499
P12	4,8085	6,3512	3,9589	15,1186
P13	16,7393	13,3451	8,4780	38,5624
P14	3,4811	3,0233	5,8938	12,3982
P15	7,8814	11,7015	9,9152	29,4981
P16	10,3216	6,3651	8,1755	24,8622
P17	8,8161	6,4284	6,8711	22,1156
P18	6,9968	3,7317	4,8408	15,5693
P19	6,4468	6,0701	7,0931	19,6100
P20	6,9688	4,5415	7,4094	18,9197
P21	9,9686	6,4940	6,5915	23,0540
P22	10,6438	9,2837	8,4246	28,3521
P23	20,3528	19,0681	17,4941	56,9150
P24	18,9784	18,4157	12,6222	50,0163
P25	15,7732	13,9219	12,7007	42,3958
P26	12,8499	12,4543	19,2490	44,5532
P27	7,1045	6,3474	6,7709	20,2228
P28	14,8877	23,6023	13,1651	51,6551
P29	14,4125	18,9477	10,2594	43,6196
P30	21,1261	23,9852	12,0792	57,1905
P31	8,2829	6,2361	7,6449	22,1639
P32	11,4704	10,0052	8,2857	29,7613
P33	4,8026	12,9678	7,0376	24,8080

Continuação da Tabela 8

P34	14,5044	16,0866	9,1692	39,7602
P35	11,2594	14,2844	8,5433	34,0871
P36	13,1992	18,2727	10,0690	41,5409
P37	9,4593	12,7819	7,4687	29,7099
P38	6,4338	5,7295	7,1911	19,3544
P39	12,1326	17,9365	15,1385	45,2076
P40	15,9415	26,4107	15,2447	57,5969
P41	15,5319	19,8673	22,6535	58,0527
P42	16,3038	22,0375	22,5019	60,8432
P43	16,9597	19,7699	23,8345	60,5641
P44	13,0584	22,7864	25,2196	61,0644
P45	15,0497	23,6097	27,0057	65,6651
P46	14,9238	28,7200	22,5095	66,1533
P47	3,6416	6,8940	8,9534	19,4890
P48	3,2907	4,2024	6,7446	14,2377
P49	1,7142	2,2689	7,8955	11,8786
P50	1,8040	2,1826	5,1952	9,1818
P51	2,6134	2,3076	6,4913	11,4123
P52	< LQ	1,7427	3,7370	5,4797
P53	2,1769	2,0788	3,5504	7,8061
P54	2,1879	5,2173	5,3481	12,7533
P55	< LQ	< LQ	2,9739	2,9739
P56	< LQ	< LQ	2,3783	2,3783
P57	8,5274	18,8227	11,6881	39,0382
P58	5,8635	15,1979	9,2842	30,3456
P59	5,4967	12,6453	8,6975	26,8395
P60	5,5169	13,2992	8,6973	27,5134
P61	1,9556	3,0400	4,5335	9,5291
P62	2,3787	5,8797	4,4741	12,7324
P63	2,1981	12,1067	9,7803	24,0851
P64	< LQ	1,9668	2,7206	4,6874

LQ = Limite de Quantificação

Tabela 9. Teor de Cu (mg kg^{-1}) nas frações móveis ou disponíveis das amostras dos testemunhos coletados ao longo do Sistema Cananéia-Iguape

CAN 02 (cm)	F1	F2	F3	Σ F1 a F3
0 - 2	0,8019	6,8256	1,0857	8,7131
10 - 12	1,2344	10,3402	1,4764	13,0510
20 - 22	1,2017	7,4437	1,0567	9,7022
30 - 32	1,2465	5,7780	1,2561	8,2806
38 - 40	1,3460	7,3538	1,8983	10,5981
50 - 52	0,7777	5,2626	0,9985	7,0387
CAN 04 (cm)	F1	F2	F3	Σ F1 a F3
0 - 1	0,9858	5,5830	1,0386	7,6074
10 - 11	1,2895	6,8144	1,6366	9,7405
20 - 21	1,3362	3,6764	0,6909	5,7034
30 - 31	1,4450	4,3897	1,2689	7,1036
39 - 40	2,4466	11,6090	1,9412	15,9968
51 - 52	0,7575	4,7088	1,1032	6,5695
CAN 05 (cm)	F1	F2	F3	Σ F1 a F3
2 - 4	0,8306	11,4830	1,8878	14,2014
8 - 10	1,1567	11,3934	2,6859	15,2360
22 - 24	1,1553	6,7364	10,8495	18,7412
26 - 28	1,0445	5,4072	9,0621	15,5138
38 - 40	1,0006	4,1332	8,6639	13,7977
48 - 50	1,2325	4,3912	8,8108	14,4345
CAN 07 (cm)	F1	F2	F3	Σ F1 a F3
0 - 2	0,7122	5,3841	1,0400	7,1363
10 - 12	< LQ	3,3574	0,9474	4,3048
20 - 22	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
30 - 32	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
38 - 40	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
50 - 52	< LQ	< LQ	0,7258	0,7258
CAN 10 (cm)	F1	F2	F3	Σ F1 a F3
0 - 2	< LQ	1,5065	6,6081	8,1146
10 - 12	< LQ	1,5072	7,4632	8,9704
20 - 22	< LQ	1,2460	8,3275	9,5735
30 - 32	< LQ	1,8574	8,8953	10,7527
40 - 42	< LQ	1,7754	7,2841	9,0595
50 - 52	< LQ	1,5038	7,2586	8,7624

LQ = Limite de Quantificação

Tabela 10. Teor de Pb (mg kg⁻¹) nas frações móveis ou disponíveis das amostras dos testemunhos coletados ao longo do Sistema Cananéia-Iguape

CAN 02 (cm)	F1	F2	F3	Σ F1 a F3
0 - 2	< LQ	30,5201	< LQ	30,5201
10 - 12	5,0566	41,0108	< LQ	46,0674
20 - 22	3,2950	30,9881	< LQ	34,2831
30 - 32	3,9479	29,2952	< LQ	33,2431
38 - 40	7,4987	57,5393	< LQ	65,0380
50 - 52	3,0771	45,3125	< LQ	48,3896
CAN 04 (cm)	F1	F2	F3	Σ F1 a F3
0 - 1	< LQ	26,7633	< LQ	26,7633
10 - 11	3,7363	27,9648	< LQ	31,7011
20 - 21	6,3168	31,7889	< LQ	38,1057
30 - 31	4,3408	42,5767	< LQ	46,9175
39 - 40	21,2132	152,2530	4,0825	177,5487
51 - 52	2,8008	11,4845	< LQ	14,2853
CAN 05 (cm)	F1	F2	F3	Σ F1 a F3
2 - 4	3,0588	51,8224	< LQ	54,8812
8 -10	< LQ	50,9439	< LQ	50,9439
22 - 24	3,5514	99,6434	12,3370	115,5318
26 - 28	< LQ	36,9628	5,5628	42,5256
38 - 40	< LQ	21,3173	4,7158	26,0331
48 - 50	< LQ	27,3568	7,0776	34,4344
CAN 07 (cm)	F1	F2	F3	Σ F1 a F3
0 - 2	3,1463	31,9352	< LQ	35,0815
10 - 12	4,7343	21,6111	< LQ	26,3454
20 - 22	< LQ	3,5862	< LQ	3,5862
30 - 32	< LQ	4,5666	< LQ	4,5666
38 - 40	< LQ	3,1674	< LQ	3,1674
50 - 52	< LQ	3,0344	< LQ	3,0344
CAN 10 (cm)	F1	F2	F3	Σ F1 a F3
0 - 2	4,0537	37,4217	6,0437	47,5192
10 - 12	4,3819	41,1541	7,2785	52,8144
20 - 22	< LQ	43,7688	8,2851	52,0539
30 - 32	4,9864	53,3555	8,3211	66,6629
40 - 42	< LQ	44,1057	6,9865	51,0922
50 - 52	4,6543	43,2118	7,1194	54,9855

LQ = Limite de Quantificação

Tabela 11. Teor de Zn (mg kg^{-1}) nas frações móveis ou disponíveis das amostras dos testemunhos coletados ao longo do Sistema Cananéia-Iguape

CAN 02 (cm)	F1	F2	F3	Σ F1 a F3
0 - 2	12,7058	20,5618	4,8089	38,0765
10 - 12	18,8322	25,4277	6,2190	50,4789
20 - 22	15,0018	19,3490	4,0721	38,4229
30 - 32	11,1733	16,0988	3,5135	30,7856
38 - 40	18,4525	16,3018	5,3972	40,1515
50 - 52	12,0043	12,4435	3,9357	28,3835
CAN 04 (cm)	F1	F2	F3	Σ F1 a F3
0 - 1	13,3551	17,1771	4,3479	34,8801
10 - 11	16,2861	19,6627	5,6263	41,5751
20 - 21	11,3020	10,2592	3,3077	24,8689
30 - 31	10,7459	10,5330	3,5731	24,8520
39 - 40	63,3969	49,9612	9,6759	123,0340
51 - 52	11,6588	10,3421	4,5495	26,5504
CAN 05 (cm)	F1	F2	F3	Σ F1 a F3
2 - 4	15,6366	37,8264	7,0608	60,5238
8 - 10	18,3119	35,6630	6,4900	60,4649
22 - 24	20,3738	30,3356	14,9929	65,7023
26 - 28	14,7345	25,5381	13,0373	53,3099
38 - 40	12,6003	21,0631	13,4021	47,0655
48 - 50	12,2541	20,0963	13,1313	45,4817
CAN 07 (cm)	F1	F2	F3	Σ F1 a F3
0 - 2	9,3474	13,1998	3,4062	25,9534
10 - 12	8,8084	6,6439	2,6934	18,1457
20 - 22	2,5249	4,4859	2,5751	9,5859
30 - 32	2,3999	5,0073	2,3314	9,7387
38 - 40	1,8008	4,9663	2,3732	9,1403
50 - 52	2,0460	5,7266	4,0027	11,7753
CAN 10 (cm)	F1	F2	F3	Σ F1 a F3
0 - 2	10,7260	21,6159	11,9070	44,2489
10 - 12	10,2740	23,4440	12,5397	46,2577
20 - 22	10,6414	22,6649	12,1756	45,4819
30 - 32	11,2512	25,1110	12,2905	48,6527
40 - 42	9,6193	22,0855	10,9298	42,6346
50 - 52	8,6385	21,9967	11,6689	42,3041

FIGURAS

Figura 1. Teor de Cu (mg kg^{-1}) na fração solúvel em ácido (F1) nas amostras superficiais coletadas ao longo do Sistema Cananéia-Iguape.

Figura 2. Teor de Pb (mg kg^{-1}) na fração solúvel em ácido (F1) nas amostras superficiais coletadas ao longo do Sistema Cananéia-Iguape.

Figura 3. Teor de Zn (mg kg⁻¹) na fração solúvel em ácido (F1) nas amostras superficiais coletadas ao longo do Sistema Cananéia-Iguape.

Figura 4. Teor de Cu (mg kg⁻¹) na fração redutível (F2) nas amostras superficiais coletadas ao longo do Sistema Cananéia-Iguape.

Figura 5. Teor de Pb (mg kg^{-1}) na fração redutível (F2) nas amostras superficiais coletadas ao longo do Sistema Cananéia-Iguape.

Figura 6. Teor de Zn (mg kg^{-1}) na fração redutível (F2) nas amostras superficiais coletadas ao longo do Sistema Cananéia-Iguape.

Figura 7. Teor de Cu (mg kg⁻¹) na fração oxidável (F3) nas amostras superficiais coletadas ao longo do Sistema Cananéia-Iguape.

Figura 8. Teor de Pb (mg kg⁻¹) na fração oxidável (F3) nas amostras superficiais coletadas ao longo do Sistema Cananéia-Iguape.

Figura 9. Teor de Zn (mg kg⁻¹) na fração oxidável (F3) nas amostras superficiais coletadas ao longo do Sistema Cananéia-Iguape.